

# **Síntesis y caracterización de membranas poliméricas de intercambio protónico y aniónico para su aplicación como electrolitos sólidos en pilas de combustible**

María de las Nieves Ureña Torres

Tesis depositada en cumplimiento parcial de los requisitos para el grado de  
Doctor en

Ciencia e Ingeniería de Materiales

Universidad Carlos III de Madrid

Directoras:

María Teresa Pérez Prior  
Belén Levenfeld Laredo

Tutora:

Belén Levenfeld Laredo

Diciembre, 2019

Esta tesis se distribuye bajo licencia “Creative Commons Reconocimiento – No Comercial – Sin  
Obra Derivada”.



*A mis padres*

## AGRADECIMIENTOS

Las personas que ya me conocen, saben de sobra que soy bastante reservada y poco habladora. Pero por otro lado, escribir esta parte de mi tesis me emociona porque siento que ya estoy más cerca de terminar esta etapa. No quiero extenderme mucho, simplemente voy a dedicar unas palabras a todas esas personas que han estado ahí a lo largo de estos años.

En primer lugar, tengo que dar las gracias a mis directoras de tesis, Tere y Belén. Desde el primer momento, me brindasteis vuestra ayuda para todo, me apoyasteis en cada paso y me acogisteis como una más en el grupo. Al cabo de todo este tiempo, además de lo que me habéis enseñado en el ámbito laboral, sé que también me llevo vuestra amistad cuando me vaya. No he podido tener más suerte al encontrarme con vosotras en mi camino.

Quiero agradecer en segundo lugar, a Alejandro y Jean-Yves. Siempre me habéis ayudado en todo, sin importar lo que estabais haciendo. Gracias además Jean-Yves por aconsejarme ir a Grenoble, por todas las ideas y por todas las discusiones de polímeros.

Also, I want to thanks to Cristina from Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) in Grenoble. I consider you as a third supervisor in my PhD along Tere and Belén. Thanks for being there when i needed you during my three internships there. I will always be grateful for your support, deep discussions and ideas.

Al Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid, gracias a todos con los que, en algún momento, he podido coincidir. Sois muchos los que me dedicasteis un poco de vuestro tiempo y, de corazón, os estaré agradecida siempre.

A todo el grupo de Síntesis y Procesado de Materiales, tanto los que lo componéis actualmente, como los que estuvisteis. Muchas gracias a todos por tantos momentos compartidos, por lo que me habéis enseñado y por vuestra ayuda.

A Dolores Molero del CAI de RMN de la Universidad Complutense de Madrid. Muchas gracias por ser tan amable conmigo siempre y por dedicarme todo el tiempo del mundo.

A Carmen del Río del ICTP, muchas gracias por tu paciencia. A pesar de que las membranas nos daban tanta guerra, siempre me has animado y hacías todo lo posible porque saliera de allí contenta.

I can not forget to Dat, Ly, Khan, Fahim, Misgina, Caterina and the rest of the team from LEPMI. I am grateful for your kindness and for the fun moments we shared in the lab.

Al despacho 1.1.A.11 bis, por tantas y tantas horas. Por todas las risas, confidencias y lágrimas que en algún momento también eran necesarias. Hemos compartido muchas cosas y muy buenas. Muchísimas gracias por todas y cada una de ellas.



Al despacho 1.1.A.09. Gracias de corazón por aguantarme en este último empujón. Sin vosotros esto se habría hecho mucho más duro.

Millones de gracias en especial a las personas que habéis estado ahí día a día más de cerca. Por todos los cafés juntos. No tengo palabras para agradecerlos todo. Tere, Vero, Lidia, Ana, Paula, Mariola, Mariu, Carmen, Belén y Manu me habéis aportado diariamente inyecciones de alegría. Por todo ello y porque me llevo de aquí vuestra amistad, muchas gracias. En especial a ti, Tere, porque has sido mi apoyo incondicional.

A mis dos compañeras de piso Gleidys y Sara. Mil gracias por todos los buenos momentos juntas. En casa he sido muy feliz y ha sido todo gracias a vosotras.

A ti Paloma, por TODO. Ya son bastantes más años los que llevamos juntas. No tengo palabras para agradecerte todo lo que has hecho por mí. Sabes que te quiero mucho y que siempre voy a estar ahí para lo que necesites.

A mis amigos de la Casilla, muchas gracias por todas las risas que me habéis regalado todos estos años. Gracias también por el apoyo que me habéis demostrado siempre. Sé que puedo confiar en vosotros.

A mis niños de Torredon Julia, Pablo, Ana, María, Macarena, Custodio, Jose, Paz y Javi. Llevamos juntos unos 25 años de amistad. Vosotros habéis formado parte de mi pasado, de mi presente y seréis parte de mi futuro. Siempre vais a estar ahí y eso es una de las cosas más reconfortantes que tengo en mi vida. La paz que me dais, no tiene precio. Sois mi hogar.

A mis tíos, primos y abuelos. Siempre tengo presente todo el apoyo y el cariño que me habéis dado. A vosotros Mimi y Marta, por cada una de las veces que habéis venido a buscarme. Muchas gracias por vuestra ayuda. Gracias también por darme el pequeño sobrino que está por venir, porque nos va a alegrar cada uno de nuestros días.

A vosotros, papá y mamá. Gracias. Sois lo más importante que tengo en mi vida. Aunque me echéis mucho de menos, sé que estáis muy orgullosos de mí. Por todo esto, esta tesis os la dedico a vosotros. Os quiero.

Y a ti Alex, que aunque lleves poco tiempo en mi vida, desde que apareciste me has apoyado y me has ayudado en todas las decisiones que he tomado. Sin ti no habría llegado a hasta este punto. Gracias por enseñarme a ser fuerte y anteponerme a todo y, por supuesto, gracias por regalarme tantos buenos momentos que me hacen tan feliz.

Gracias a todos

## CONTENIDOS PUBLICADOS Y PRESENTADOS

Los artículos publicados que se resumen a continuación se han incluido en su totalidad en el manuscrito que se presenta y la contribución del doctorando en los mismos es absoluta.

- M. T. Pérez-Prior, N. Ureña, M. Tannenber, C., Del rio, B. Levenfeld, DABCO-Functionalized Polysulfones as Anion-Exchange Membranes for Fuel Cell Applications: Effect of Crosslinking, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* (2017) 1326-1336. DOI: 10.1002/polb.24390.  
Este trabajo se ha incluido en los capítulos 1, 3 y 4 de la tesis doctoral.  
El material de esta fuente incluido en la tesis no está señalado por medios tipográficos ni referencias.
- N. Ureña, M. T. Pérez-Prior, C. Del rio, A. Várez, J. Y. Sanchez, C. Iojoiu, B. Levenfeld, Multiblock copolymers of sulfonated PSU/PPSU poly(ether sulfone)s as solid electrolytes for proton exchange membrane fuel cells, *Electrochim. Acta* 302 (2019) 428-440. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.01.112.  
Este trabajo se ha incluido en los capítulos 1, 3 y 5 de la tesis doctoral.  
El material de esta fuente incluido en la tesis no está señalado por medios tipográficos ni referencias.

## OTROS MÉRITOS DE INVESTIGACIÓN

### Contribuciones a congresos:

-Presentación oral. XV Congreso nacional de materiales. Título: Synthesis and Characterization of Sulfonated Multiblock Copolymers composed by Udel and Radel Polysulfones as Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Application. Autores: N. Ureña, M.T. Pérez-Prior, C. Río, A. Várez, J.-Y. Sanchez, C. Iojoiu, B. Levenfeld.

-Presentación oral. XV Congreso nacional de materiales. Título: Semi-Interpenetrating Network Anion Exchange Membranes based on Functionalized Polysulfone for Alkaline Fuel Cells. Autores: N. Ureña, A. Camba, M.T. Pérez-Prior, C. Río, A. Várez, B. Levenfeld.

-Presentación oral. European Hydrogen Energy Conference 2018. Título: Synthesis of Copolymers based on Sulfonated Polysulfone: A Thermo-Mechanical Study. Autores: N. Ureña, M.T. Pérez-Prior, C. Río, A. Várez, C. Iojoiu, B. Levenfeld.

-Póster. Advanced energy materials 2017. Título: Blend polymers as anion-exchange membranes: A thermo-mechanical study. Autores: N. Ureña, M.T. Pérez-Prior, A. Várez, B. Levenfeld.

-Presentación oral. XIV Congreso Nacional de Materiales. Título: Síntesis y caracterización de membranas de intercambio aniónico para su aplicación como electrolitos en pilas de combustible. Efecto del grado de entrecruzamiento. Autores: N. Ureña, M.T. Pérez-Prior, A. Várez, B. Levenfeld.



## RESUMEN

Durante los últimos años, las energías renovables han experimentado un despliegue mundial sin precedentes. La búsqueda de materiales avanzados que aporten un impacto significativo en la mejora del rendimiento y la sostenibilidad de los dispositivos de generación y almacenamiento de energía electroquímica suscita un gran interés. Y es que el impacto medioambiental que supone el uso de dispositivos en áreas como el transporte es indiscutible. La reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera como consecuencia de la utilización de vehículos que contienen pilas de combustible frente a aquellos que utilizan combustibles fósiles es evidente. En este contexto se encuentran las pilas de combustible, dispositivos electroquímicos con baja huella de carbono. A día de hoy, los materiales comerciales utilizados para su uso como electrolitos poliméricos en pilas de combustible presentan un coste muy elevado. Además, se encuentran otras desventajas que hacen que el rendimiento de estos dispositivos disminuya. Entre ellas, destacan la baja conductividad a bajo grado de humedad, escasa durabilidad, problemas de *crossover* o paso de combustible a través de la membrana, entre otras. Por estas razones, los avances en este campo se centran en el desarrollo de materiales que corrijan estos efectos.

La presente tesis doctoral se centra en la preparación de diferentes materiales poliméricos protónicos y aniónicos como alternativa a los electrolitos poliméricos utilizados habitualmente en pilas de combustible. Todos los materiales preparados se caracterizaron estructural, térmica, mecánica, química y eléctricamente.

En primer lugar, se desarrollaron membranas de intercambio protónico. Para ello, se eligió un polímero base tipo PES para la preparación de copolímeros. Se sintetizaron a partir de monómeros comerciales de elevada pureza para formar multibloques mediante un nuevo método de policondensación denominado *one-pot two-step* con menor impacto medioambiental ya que permite llevar a cabo la reacción en menos tiempo, empleando un volumen menor de disolvente. De esta forma, se obtuvieron copolímeros multibloque que se modificaron químicamente mediante la reacción de sulfonación para obtener materiales conductores. Las membranas obtenidas presentaban alta resistencia mecánica, estabilidad química, térmica y dimensional y una excelente conductividad iónica en un amplio rango de temperatura y humedad. La membrana con mejores propiedades fue



testada en monocelda, donde fue posible registrar curvas de polarización garantizando un buen funcionamiento en servicio.

En segundo lugar, se prepararon membranas de intercambio aniónico. Se seleccionó polisulfona como polímero base debido, fundamentalmente, a su elevada estabilidad oxidativa y térmica y sus buenas propiedades mecánicas además de su bajo coste. Se sintetizaron membranas basadas en polisulfona modificada químicamente con grupos DABCO. Para ello, como paso previo se llevó a cabo la reacción de clorometilación. Mediante esta reacción se anclaron grupos clorometilo al polímero que, mediante una reacción de sustitución nucleófila se sustituyeron por grupos DABCO. A continuación, se evaluó el efecto del entrecruzamiento en las propiedades de estas membranas con DABCO como agente entrecruzante. Las membranas mostraron una elevada estabilidad térmica, buena durabilidad, y además, se consiguió mejorar la estabilidad dimensional respecto a las membranas sin entrecruzamiento.

A partir de las polisulfonas clorometiladas obtenidas, se prepararon y caracterizaron membranas basadas en redes tridimensionales. Estas redes están compuestas de una mezcla polímero PSU modificado con diferentes grupos funcionales (la amina de referencia TMA, y dos tipos de imidazoles MIm y DMIm) y entrecruzado con TMEDA y PSU como polímero libre. En este estudio se variaron diversos parámetros como la proporción en las mezclas de polímero entrecruzado:polímero libre, el porcentaje de grupos funcionales así como el porcentaje de agente entrecruzante. En general, al aumentar el porcentaje de grupos catiónicos la conductividad aumenta. La membrana que mayor conductividad iónica presentó fue la modificada con MIm mientras que la que contenía DMIm mostró mayor estabilidad en medio básico. Además, se prepararon redes tridimensionales con polisulfona sulfonada como polímero libre. Este polímero con grupos aniónicos interaccionaba con el polímero entrecruzado y modificado con grupos catiónicos mediante fuerzas electrostáticas estableciéndose así un entrecruzamiento iónico entre los dos componentes de la mezcla. Las membranas resultantes presentaban mayor estabilidad térmica, se observó un aumento significativo de la conductividad iónica cuando el número de grupos funcionales era elevado y una mayor estabilidad química en medio básico.

Finalmente, mediante la modificación previa de monómeros purificados se obtuvieron copolímeros multibloque basados en bloques tipo PES y bloques fluorados que se modificaron con tres tipos de grupos funcionales diferentes, un imidazol, una diamina y una amina. Estos copolímeros se utilizaron en la síntesis de membranas de intercambio aniónico. Con esta ruta sintética se obtuvieron materiales con mayores valores de conductividad iónica y alta estabilidad alcalina que podrían proponerse como electrolitos sólidos en pilas de combustible.

## ABSTRACT

In recent years, renewable energy has received an unprecedented worldwide interest. This interest was accompanied by the search for advanced materials that can provide a significant impact on improving the performance and sustainability of electrochemical energy generation and storage devices. The environmental impact of the use of such devices, in sectors such as transport, is indisputable. The use of vehicles that contain fuel cells, compared to those that use fossil fuels, drastically reduces the CO<sub>2</sub> emissions into the atmosphere. In this context, fuel cells are electrochemical devices with low carbon footprint. Today, commercial materials used as polymer electrolytes in fuel cells have a very high cost. In addition, there are other disadvantages related to the use of these materials which affect the performance of these devices. Some of the main flaws of such materials include low conductivity at low humidity, poor durability, and crossover problems. For these reasons, research is focused on the development of materials that correct these flaws.

The present PhD Thesis focuses on the preparation of different protonic and anionic polymeric materials as an alternative to polymeric electrolytes commonly used in fuel cells. The synthesized materials were characterized structurally, thermally, mechanically, chemically, and electrically.

First, proton exchange membranes were developed. A polymer based on PES was chosen for the preparation of copolymers. Copolymers were synthesized from commercial monomers with high purity to form multiblocks by means of a new polycondensation method called one-pot two-step. This method has a lower environmental impact, since it allows the reaction to be carried out in a shorter time and uses a smaller amount of solvent. The multiblock copolymers were chemically modified by a sulfonation reaction in order to obtain conductive materials. The obtained membranes had high mechanical resistance, chemical, thermal, and dimensional stability and excellent ionic conductivity over a wide range of temperature and humidity. The membranes with better properties were tested in the fuel cell test, where it was possible to register polarization curves guaranteeing a good performance.

Second, anion exchange membranes were prepared. In addition to its low cost, polysulfone was selected as the base polymer due to its high oxidative and thermal stability and good mechanical

properties. The synthesized membranes based on polysulfone were chemically modified with DABCO groups. For this reason, prior to the synthesis, a chloromethylation reaction was carried out. Due to this reaction, chloromethyl groups were anchored to the polymer and were then replaced by DABCO groups by a nucleophilic substitution reaction. Next, the effect of crosslinking (with DABCO as a crosslinking agent) on the properties of these membranes was evaluated. The membranes showed high thermal stability, good durability, and also improved dimensional stability with respect to the membranes without crosslinking.

Semi-Interpenetrated Polymer Networks (sIPNs) were prepared and characterized. The structures are composed of blends of (i) functionalized and crosslinked PSU (with different functional groups: TMA reference amine, and two types of imidazoles, MIm and DMIm respectively) with TMEDA as crosslinking agent, and (ii) PSU as a free polymer. In this study, parameters such as (i) the proportion crosslinked polymer:free polymer, (ii) the percentage of functional groups, and (iii) the percentage of crosslinking agent in the blends were varied. In general, as the percentage of cationic groups increases, the ionic conductivity increases. The membrane with the highest ionic conductivity was the one modified with MIm, while the one containing DMIm showed greater stability in the alkaline medium. In addition, the sIPNs were prepared with sulfonated polysulfone as the free polymer. The anionic groups in these polymers, interacted (via electrostatic forces) with the crosslinked and modified (by cationic groups) polymer thus establishing an ionic crosslinking between the two components of the blend. The resulting membranes showed greater thermal stability. A significant increase in ionic conductivity was also observed when the number of functional groups was high. Moreover, a greater chemical stability in the alkaline medium was observed.

Finally, multiblock copolymers based on PES and fluorinated blocks were obtained. They were modified with three different types of functional groups, an imidazole, a diamine, and an amine. These copolymers were used in the synthesis of anion exchange membranes. Materials with higher ionic conductivity values and high alkaline stability were obtained. For these reasons, they can be proposed as solid electrolytes in fuel cells.



# Índice

<b>Capítulo 1: Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Pila de combustible y medioambiente	3
1.2. Tipos de pilas de combustible: clasificación	4
1.3. Componentes de la monocelda	6
1.4. Membranas para pilas de combustible	7
1.4.1. Curva de polarización	9
1.4.2. Membranas de intercambio protónico	10
1.4.2.1. Mecanismo de transporte	12
1.4.3. Membranas de intercambio aniónico	13
1.4.3.1. Estabilidad alcalina	17
1.4.3.2. Mecanismo de transporte	17
1.5. Bibliografía	18
<b>Capítulo 2: Objetivos</b>	<b>25</b>
<b>Capítulo 3: Procedimiento experimental y técnicas de caracterización</b>	<b>29</b>
3.1. Procedimiento experimental	31
3.2. Técnicas de caracterización	33
3.2.1. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN- <sup>1</sup> H y RMN- <sup>19</sup> F)	33
3.2.2. Espectroscopía infrarroja (FTIR)	33
3.2.3. Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM)	33
3.2.4. Cromatografía de exclusión por tamaños	34
3.2.5. Volumetría ácido-base	34
3.2.5.1. Capacidad de intercambio iónico (IEC) mediante el método estándar	34
3.2.5.2. IEC mediante volumetría con disolvente orgánico	35
3.2.6. Análisis termogravimétrico (TGA)	35
3.2.7. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	36
3.2.8. Capacidad de absorción de agua	36
3.2.9. Propiedades mecánicas	36
3.2.10. Espectroscopía de impedancia	37
3.2.11. Curva de polarización en monocelda	41
3.3. Bibliografía	42
<b>Capítulo 4: Membranas de intercambio protónico. Copolímeros multibloque PPSU/PSU</b>	<b>43</b>
4.1. Introducción	45

4.2. Objetivos .....	49
4.3. Procedimiento experimental .....	50
4.3.1. Materiales y reactivos .....	50
4.3.2. Síntesis de membranas de intercambio protónico basadas en el copolímero PPSU/PSU .....	50
4.3.2.1. Síntesis del copolímero PPSU/PSU .....	50
4.3.2.2. Sulfonación del copolímero PPSU/PSU .....	51
4.3.2.3. Preparación de las membranas .....	53
4.4. Resultados y discusión .....	55
4.4.1. Síntesis de membranas de intercambio protónico de copolímeros multibloque PPSU/PSU: caracterización estructural .....	55
4.4.2. Capacidad de intercambio iónico (IEC) de las membranas: determinación del grado de sulfonación .....	60
4.4.3. Caracterización del peso molecular y distribución de pesos moleculares .....	62
4.4.4. Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM) .....	64
4.4.5. Propiedades térmicas: análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	65
4.4.6. Capacidad de absorción de agua .....	67
4.4.7. Estudio de las propiedades mecánicas .....	68
4.4.7.1. Resistencia a tracción y deformación a rotura .....	68
4.4.7.2. Análisis dinamo-mecánico .....	71
4.4.8. Estudio comparativo de las propiedades electroquímicas mediante espectroscopía de impedancia (IS) .....	72
4.4.8.1. Determinación de la conductividad iónica de las membranas en disolución .....	72
4.4.8.2. Influencia de la naturaleza del electrolito líquido en el comportamiento electroquímico de las membranas .....	75
4.4.8.3. Determinación de la conductividad iónica en condiciones de temperatura y humedad controladas .....	77
4.4.9. Curva de polarización en monocelda .....	79
4.5. Conclusiones .....	82
4.6. Bibliografía .....	83
<b>Capítulo 5: Membranas de intercambio aniónico. Polisulfona con grupos DABCO: efecto del entrecruzamiento .....</b>	<b>89</b>
5.1. Introducción .....	91
5.2. Objetivos .....	94
5.3. Procedimiento experimental .....	95
5.3.1. Materiales y reactivos .....	95
5.3.2. Síntesis de membranas de intercambio aniónico basadas en polisulfona modificada con DABCO .....	95
5.3.2.1. Reacción de clorometilación de la polisulfona .....	95

5.3.2.2. Reacción de modificación de la polisulfona y preparación de la membrana .....	96
5.3.3. Síntesis de membranas de intercambio aniónico basadas en polisulfona modificada y entrecruzada con DABCO.....	96
<b>5.4. Resultados y discusión.....</b>	<b>99</b>
5.4.1. Caracterización estructural de las membranas modificadas con DABCO.....	99
5.4.2. Propiedades térmicas: calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA).....	101
5.4.3. Determinación de la capacidad de intercambio iónico y capacidad de absorción de agua.....	105
5.4.4. Estudio de las propiedades mecánicas .....	107
5.4.4.1. Resistencia a tracción y deformación a rotura.....	108
5.4.5. Determinación de la conductividad iónica de las membranas en disolución alcalina mediante espectroscopía de impedancia (IS).....	109
5.4.6. Estudio de la estabilidad alcalina.....	114
5.4.7. Curva de polarización en monocelda .....	116
<b>5.5. Conclusiones.....</b>	<b>118</b>
<b>5.6. Bibliografía.....</b>	<b>119</b>
<b>Capítulo 6: Membranas de intercambio aniónico. Redes tridimensionales poliméricas basadas en polisulfona .....</b>	<b>123</b>
<b>6.1. Introducción.....</b>	<b>125</b>
<b>6.2. Objetivos .....</b>	<b>129</b>
<b>6.3. Procedimiento experimental .....</b>	<b>130</b>
6.3.1. Materiales y reactivos .....	130
6.3.2. Síntesis de redes tridimensionales tipo sIPN.....	130
6.3.3. Síntesis de redes tridimensionales tipo sIPN con entrecruzamiento iónico.....	133
<b>6.4. Resultados y discusión.....</b>	<b>135</b>
6.4.1. Caracterización estructural de las redes poliméricas tridimensionales tipo sIPN con TMA e imidazoles y sIPNs con MIm y entrecruzadas iónicamente .....	135
6.4.1.1. Modificación y entrecruzamiento de la polisulfona .....	135
6.4.1.2. Sulfonación de la polisulfona .....	136
6.4.2. Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM).....	139
6.4.3. Propiedades térmicas: análisis termogravimétrico (TGA).....	140
6.4.4. Determinación de la capacidad de absorción de agua y capacidad de intercambio iónico (IEC) de las membranas .....	143
6.4.5. Evaluación de las propiedades mecánicas.....	146
6.4.5.1. Resistencia a tracción y deformación a rotura.....	146
6.4.5.2. Análisis dinamo-mecánico.....	150
6.4.6. Determinación de la conductividad iónica de las membranas en disolución alcalina mediante espectroscopía de impedancia (IS).....	152

6.4.7. Estudio de la estabilidad alcalina.....	158
6.4.8. Caracterización de las membranas tipo sIPN modificadas con MIm y entrecruzadas iónicamente.....	160
6.5. Conclusiones.....	163
6.6. Bibliografía.....	165
<b>Capítulo 7: Membranas de intercambio aniónico. Modificación de monómeros para la obtención de copolímeros multibloque .....</b>	<b>169</b>
7.1. Introducción.....	171
7.2. Objetivos .....	174
7.3. Procedimiento experimental.....	176
7.3.1. Materiales y reactivos.....	176
7.3.2. Síntesis de membranas de intercambio aniónico basadas en copolímeros multibloque..	176
7.3.2.1. Síntesis de monómeros modificados con grupos funcionales .....	176
7.3.2.2. Síntesis de los copolímeros multibloque.....	178
7.3.2.3. Reacción de metilación de los copolímeros DABP/PPSU y FDABP/FPES.....	182
7.3.2.4. Preparación de las membranas.....	183
7.4. Resultados y discusión.....	184
7.4.1. Caracterización estructural de los monómeros modificados con grupos nitrogenados ..	184
7.4.2. Propiedades térmicas de los monómeros: Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA) .....	187
7.4.3. Caracterización estructural de los copolímeros multibloque .....	189
7.4.4. Estudio de las propiedades mecánicas .....	193
7.4.5. Propiedades electroquímicas de las membranas mediante espectroscopía de impedancia (IS) .....	194
7.4.6. Estudio de la estabilidad alcalina.....	197
7.5. Conclusiones.....	199
7.6. Bibliografía.....	200
<b>Capítulo 8: Conclusiones generales .....</b>	<b>203</b>
<b>Capítulo 9: General conclusions.....</b>	<b>207</b>

# **Capítulo 1:**

## **INTRODUCCIÓN**





# Capítulo 1:

## INTRODUCCIÓN

### 1.1. Pila de combustible y medioambiente

El efecto invernadero ha recibido mayor atención en los últimos años debido a la enorme cantidad de gases contaminantes, tales como  $\text{CO}_2$ , que son emitidos a la atmósfera. Así, en 2016, la cantidad global de emisiones de  $\text{CO}_2$  proveniente del uso de combustibles fósiles alcanzó 32,3 Gt $\text{CO}_2$  [1]. Las actividades humanas incrementan notablemente las emisiones de  $\text{CO}_2$ , por tanto, para reducir la generación de este tipo de gases contaminantes es necesario almacenar de manera eficiente la electricidad procedente de energías renovables que contienen una cantidad pequeña o nula de carbono. En este contexto, el diseño de dispositivos móviles de generación de electricidad para disminuir la contaminación urbana cobra gran interés. Entre estos dispositivos se pueden destacar los equipos de almacenamiento de energía electroquímica como baterías, superconductores y dispositivos de generación de energía como las pilas de combustible que, actualmente, son la mejor solución para paliar la contaminación urbana y reducir la emisión de  $\text{CO}_2$ . En esta línea, la Unión Europea ha hecho diferentes propuestas. Una de las más significativas hace referencia al uso de vehículos que no emitan gases contaminantes a la atmósfera, como, por ejemplo, los que utilizan pilas de combustible. Con estas iniciativas se espera un descenso en las emisiones de  $\text{CO}_2$  de más del 30% para el 2030 [2]. Además, se han propuesto las pilas de combustible como fuente de energía para diversas aplicaciones tales como el transporte, la energía estacionaria o los dispositivos portátiles [3,4]. De esta manera, además de reducir las emisiones de contaminantes a la atmósfera, se reduciría el uso de combustibles fósiles [5].

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de la reacción de oxidación de un combustible y la de reducción de un comburente, en energía eléctrica y calor. Una pila de combustible está compuesta por un ánodo, un cátodo y un electrolito que se conoce comúnmente como monocelda (Figura 1.1). En la monocelda los dos electrodos están separados por el electrolito y el sistema se conecta a un circuito externo. Los electrodos se alimentan de un gas o un flujo de líquido. En el caso de las pilas de combustible que se alimentan de hidrógeno y oxígeno, en el ánodo se produce la oxidación del combustible (hidrógeno) mientras que en el

cátodo se da la reducción del comburente (oxígeno el cual proviene, en la mayoría de los casos, del aire). El ánodo y el cátodo presentan una estructura compleja pero, de forma general, se componen de carbono y un catalizador de platino. Finalmente, el electrolito es un material conductor iónico que no permite la conducción de electrones a su través.

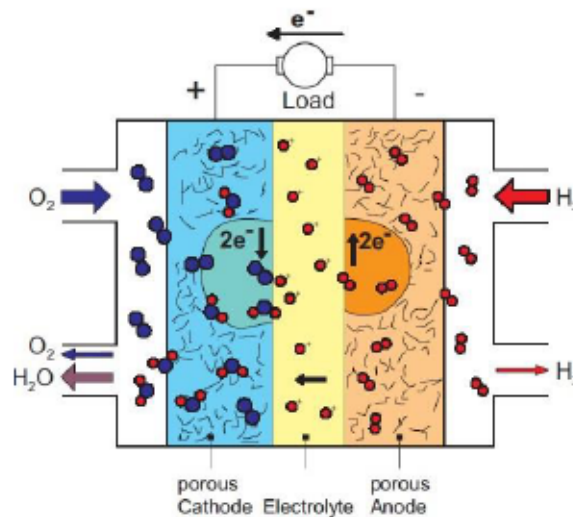
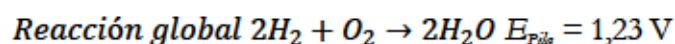
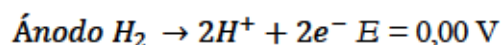
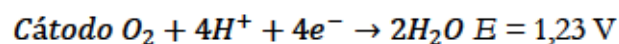


Figura 1.1. Esquema de una pila de combustible de membrana polimérica [5].

Así, el  $H_2$  se oxida en presencia del catalizador para dar lugar a protones con la liberación de electrones. Los electrones fluyen por un circuito externo hacia el cátodo creando una corriente que puede ser aprovechada antes de que llegue al cátodo. Los protones generados atraviesan el electrolito hasta llegar al cátodo donde, al combinarse con el  $O_2$ , se forma agua. Tanto las semirreacciones de oxidación y reducción como la reacción global se muestran a continuación.



## 1.2. Tipos de pilas de combustible: clasificación

A continuación se muestra un esquema con los principales tipos de pilas de combustible (Figura 1.2). La clasificación se realiza en base al tipo de electrolito que se utiliza en cada una de ellas. Así, las pilas de combustible de membrana polimérica (PEM) presentan un electrolito sólido



polimérico, las de metanol directo (DMFC) presentan membranas poliméricas, las pilas alcalinas (AFC) contienen una disolución básica como electrolito, las de ácido fosfórico (PAFC) se componen de una disolución ácida, las de carbonato fundido (MCFC) contienen una sal de carbonato fundido, y las pilas de óxido sólido (SOFC) presentan un electrolito cerámico. También se diferencian en el tipo de ión móvil que se transfiere a través del electrolito y en la temperatura de operación.

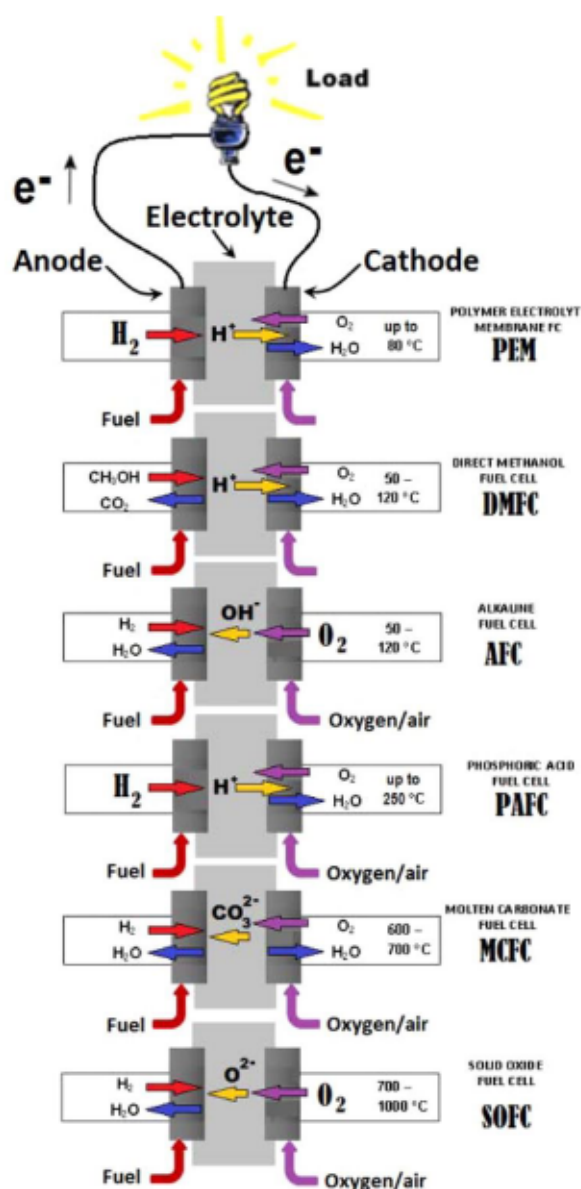


Figura 1.2. Tipos de pilas de combustible [6].

Esta tesis doctoral se centra en el estudio de pilas de combustible tipo PEM. Las principales ventajas de estas pilas de combustible frente al resto de pilas se pueden resumir de la siguiente

forma: (i) su temperatura de operación es relativamente baja, operan por debajo de 100 °C, (ii) presenta una estructura bastante compacta que le permite generar más energía por unidad de volumen y (iii) alcanzan una elevada eficiencia (60%). Por ello, estos dispositivos se utilizan como fuente de energía en automóviles [6]. Además, se pueden usar para dispositivos portátiles, como fuente de energía estacionaria (3-7 kW) y en construcción (250 kW) [7]. Otra de las ventajas a destacar es que la utilización de un electrolito sólido frente a un electrolito líquido reduce los problemas de corrosión alcanzando así una mayor durabilidad y un sellado más seguro del dispositivo que permitiría reducir así los costes de fabricación.

La principal desventaja se asocia con el calor que el dispositivo disipa que hace necesario el uso de refrigeración en el sistema [8].

### 1.3. Componentes de la monocelda

Cada monocelda se compone de una placa bipolar, un separador (que normalmente suele ser de teflón o incluso silicona), los electrodos y un electrolito sólido en forma de membrana polimérica. Las monoceldas suelen presentarse en forma apilada, como se muestra en la Figura 1.3. De esta manera, el apilamiento de monoceldas denominado *stack* resulta una fuente de energía práctica ampliamente utilizada. Este *stack* es un conjunto de membranas ensambladas con los electrodos (MEA, por sus siglas en inglés *Membrane Electrode Assembly*) y placas bipolares. Las placas se conectan eléctricamente a lo largo de las múltiples MEAs en serie y sirven como colectores de corriente por donde se suministran, además, los reactivos necesarios a los electrodos.

En términos de energía, una monocelda genera una diferencia de potencial de 0,7 V [8]. Por eso, para generar una diferencia de potencial apreciable es necesaria esta disposición. La potencia que se alcanza en un *stack* de pilas de combustible oscila generalmente entre 50 y 250 kW [9]. En cuanto a densidad de potencia, es posible alcanzar 350 mW cm<sup>-2</sup> con este tipo de dispositivos [10].

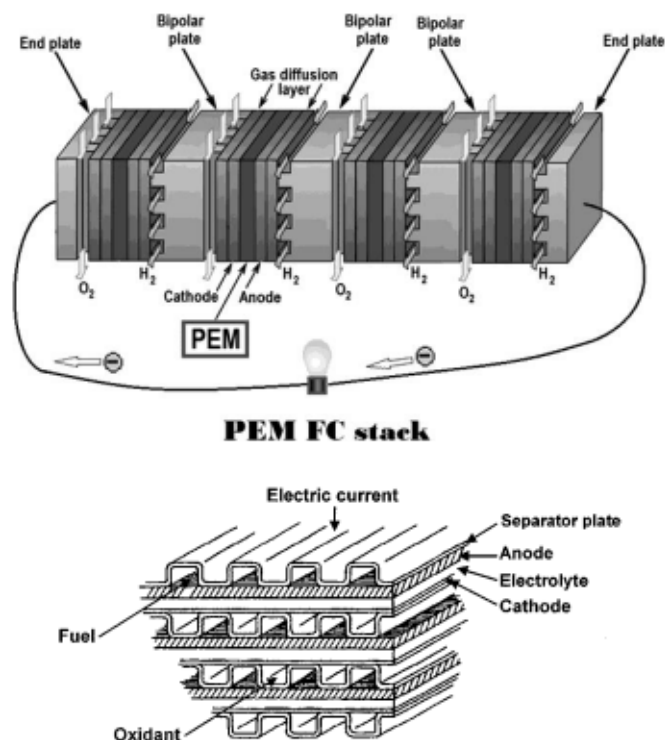


Figura 1.3. Conjunto de monoceldas conectadas en serie y disposición general de un *stack* [6,8].

#### 1.4. Membranas para pilas de combustible

Para conseguir que las pilas de combustible alcancen una gran eficiencia, el electrolito polimérico debe poseer una serie de características: alta conductividad iónica que soporte altas corrientes con las mínimas pérdidas, conductividad electrónica nula, adecuada estabilidad mecánica, estabilidad química y electroquímica bajo las condiciones de operación, estabilidad dimensional en condiciones de humedad y baja permeabilidad a los combustibles (*crossover*) [11]. La conductividad iónica es fundamental para conseguir buenos rendimientos en las pilas de combustible y es, normalmente, la primera característica considerada cuando se evalúan membranas para su uso en pilas de combustible.

El electrolito polimérico está compuesto, de forma general, de una cadena polimérica y un grupo funcional iónico unido covalentemente al polímero (Figura 1.4).

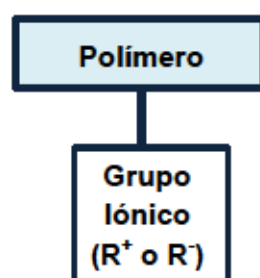


Figura 1.4. Electrolito polimérico en PEM.

Dentro de las pilas de combustible tipo PEM, se distinguen dos tipos en función del electrolito polimérico: Las pilas de combustibles con membranas de intercambio protónico (PEMFC, por sus siglas en inglés *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) y de intercambio aniónico (AEMFC, por sus siglas en inglés *Anion Exchange Membrane Fuel Cell*). En la Figura 1.5. se muestra un esquema con los dos tipos. La membrana de intercambio protónico (PEM) transporta  $H^+$  desde el ánodo hasta el cátodo mientras que la membrana de intercambio aniónico (AEM) transporta  $OH^-$  en sentido opuesto, es decir, desde el cátodo al ánodo.

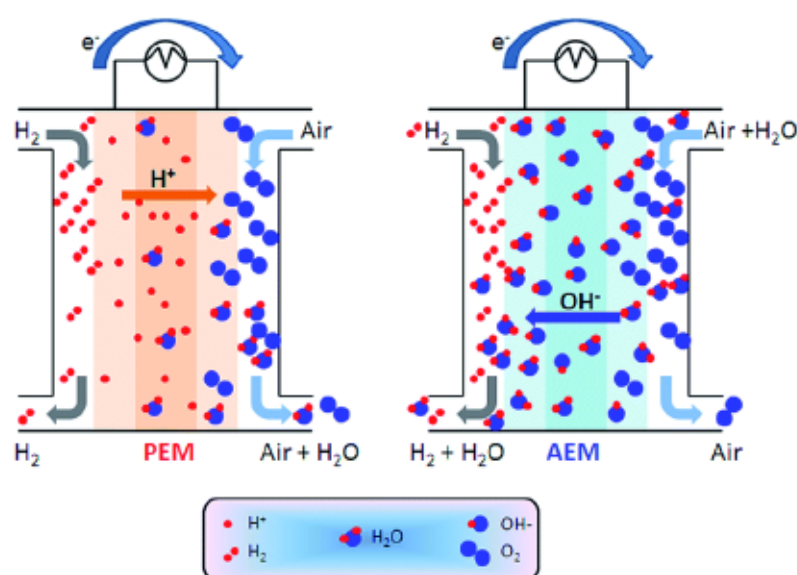
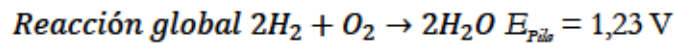
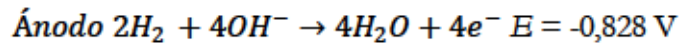
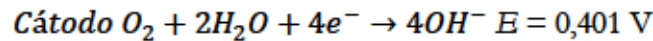


Figura 1.5. Pilas de combustible con membranas de intercambio protónico (izquierda) y aniónico (derecha) [12].

La reacción global que tiene lugar en ambas pilas es similar, pero las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos varían de una tecnología a otra (véase sección 1.1 en el caso de

PEMFC y sección 1.4 en AEMFC). En una PEMFC, el agua se genera en el cátodo mientras que en una AEMFC se produce en el ánodo. Por otro lado, en PEMFCs el agua no actúa como reactivo y en AEMFCs sí [12].



Por lo que, a 25 °C de temperatura y a presión atmosférica el potencial teórico de una pila de combustible es de 1,23 V. Este potencial varía con la temperatura y la presión [13]. En la práctica, el potencial real de la pila es menor. Esto se asocia a diversas pérdidas de potencial producidas por la cinética de las reacciones, las resistencias iónicas y eléctricas internas, las limitaciones en el transporte de los reactivos hasta el lugar de reacción (conocidas como limitaciones en el transporte de masa), las corrientes parásitas o incluso el *crossover* de los reactivos.

Las principales pérdidas de potencial se analizan mediante las denominadas curvas de polarización.

#### 1.4.1. Curva de polarización

La curva de polarización representa la relación entre el potencial real producido por una pila de combustible y la corriente que la atraviesa a lo largo del tiempo [14]. En la Figura 1.6 se muestra un ejemplo de este tipo de gráficas.

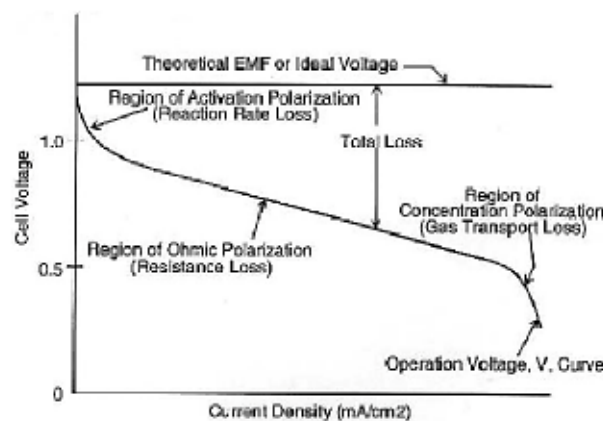


Figura 1.6. Curva de polarización.



Estas curvas permiten caracterizar el funcionamiento de la pila y presentan tres regiones fundamentales relacionadas con tres tipos de pérdidas de potencial [15]:

1. **Pérdidas de polarización por activación:** se presentan a densidades de corriente bajas y la caída de potencial es no lineal. Se asocia a la baja velocidad de las reacciones que tienen lugar en la superficie del electrodo.
2. **Pérdidas de polarización óhmicas:** se relacionan a la zona lineal a densidades de corriente intermedias. Aquí, la caída de potencial es proporcional a la intensidad. Representa la resistencia al paso de electrones a través de los electrodos además de la resistencia al flujo de iones a través del electrolito.
3. **Pérdidas de polarización por concentración:** son el resultado del cambio en concentración de los reactivos que se produce en la superficie de los electrodos a medida que se consume el combustible. Se produce a densidades de corriente altas.

#### 1.4.2. Membranas de intercambio protónico

Dentro de las pilas tipo PEM, las más ampliamente estudiadas y utilizadas son las pilas que contienen membranas de intercambio protónico. Tal y como se muestra en la Figura 1.7, la membrana protónica se compone de una cadena polimérica con grupos aniónicos ( $\text{SO}_3^-$  es el anión utilizado de forma habitual).

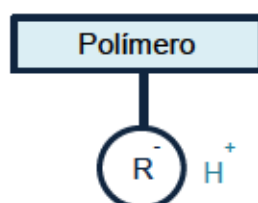


Figura 1.7. Membrana de intercambio protónico.

Concretamente, la mayoría de las pilas de combustible poliméricas comerciales utilizan un electrolito denominado Nafion® (ionómero del ácido perfluorosulfónico (PFSA)) cuya estructura química se muestra en la Figura 1.8 [16].

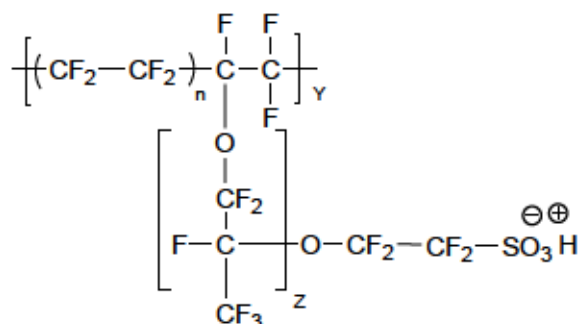


Figura 1.8. Estructura química del Nafion.

El Nafion se compone de una cadena polimérica principal de naturaleza hidrófoba basada en politetrafluoroetileno (PTFE), que aporta una buena estabilidad mecánica, y cadenas laterales unidas por enlaces éster con grupos sulfónicos de carácter hidrofílico responsables de la conductividad iónica. Debido a los grupos super ácidos, las membranas comerciales de Nafion presentan altos valores de conductividad y elevada estabilidad frente a la oxidación, lo que permite alcanzar un alto rendimiento y durabilidad en la pila de combustible [17,18]. Las principales desventajas de este material son por un lado su elevado coste y, por otro lado, la disminución de conductividad iónica que presenta a elevadas temperaturas debido a los problemas de hidratación que tienen.

Para suplir las limitaciones que ofrece el Nafion, se han desarrollado diferentes materiales poliméricos. Las matrices poliméricas más comunes están basadas en polibencimidazol (PBI) [19-21], poliestireno (PS) [22-24], poliéter éter cetonas (PEEK) [25-27] o PSU [28]. Con objeto de mejorar las propiedades de las membranas poliméricas para su uso como electrolitos sólidos en pilas de combustible se ha optado por: (i) la síntesis de membranas compuestas (orgánico-inorgánico) mediante introducción de sólidos inorgánicos y (ii) la síntesis de nuevos esqueletos poliméricos basados en copolímeros.

## 1. Membranas compuestas: introducción de sólidos inorgánicos

Las cargas de naturaleza orgánica e inorgánica que se incorporan modifican las propiedades de las membranas compuestas resultantes. En función de la naturaleza de la carga se observará un efecto u otro. De forma general, el componente inorgánico (nanopartícula) estabiliza la morfología del polímero [16]. Por ejemplo, la presencia de un óxido metálico como el  $\text{SiO}_2$  favorece la retención de agua a temperaturas elevadas manteniendo las propiedades mecánicas [29-32]. Además, las membranas que contienen hidróxidos dobles laminares en su estructura presentan una buena estabilidad térmica [33,34].

## 2. Nuevos esqueletos poliméricos basados en copolímeros

La utilización de copolímeros como esqueletos poliméricos mejora, de forma general, las propiedades mecánicas del material. En los copolímeros de bloque se puede observar una separación de microfases combinando las propiedades que aportan los segmentos hidrofílicos e hidrofóbos [35]. De esta manera, las propiedades mecánicas del material aumentan considerablemente. Además, los grados de modificación elevados conllevan una mejora en la conductividad iónica y, con ello, el comportamiento del material en monocelda mejora [36].

### 1.4.2.1. Mecanismo de transporte

En las pilas de combustible con electrolito polimérico los iones tienen que difundir a través del electrolito para que la reacción redox global en la pila tenga lugar. El transporte de iones se puede explicar a través de dos mecanismos principales que se proponen para PEMFCs, el mecanismo de Grotthuss o *hopping* y el mecanismo vehicular [16]. En la Figura 1.9 se muestra el esquema de conducción de ambos. Mediante el mecanismo de Grotthuss los iones saltan de un grupo iónico hidratado a otro a lo largo de la cadena polimérica. Mientras que en el mecanismo vehicular los iones hidratados difunden a través del medio acuoso. Para que predomine el mecanismo vehicular es necesario la existencia de un volumen libre dentro de las cadenas poliméricas en la membrana que permita el paso de los iones hidratados a su través.

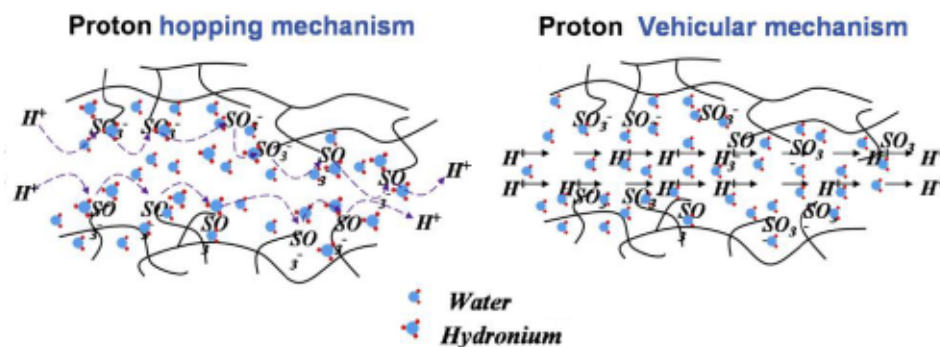


Figura 1.9. Mecanismo de conducción protónica de Grotthuss (izquierda) y vehicular (derecha) [16].

La prevalencia de un mecanismo frente al otro depende del grado de hidratación de la membrana y de la energía de activación del proceso de conducción iónica. Aquellos procesos que



transcurren mediante el mecanismo de Grotthuss, presentan una energía de activación que se encuentra en el intervalo entre 14 y 40 kJ mol<sup>-1</sup> mientras que, los procesos dominados por un mecanismo vehicular exhiben una energía de activación menor, lo que indicaría que el proceso está favorecido desde el punto de vista cinético.

#### 1.4.3. Membranas de intercambio aniónico

Las membranas de intercambio aniónico (Figura 1.10) se utilizan en una gran variedad de procesos de interés medioambiental como los sistemas de purificación de aguas residuales [37], equipos de electrodiálisis [38] o con fines orientados al campo de la energía como las baterías de flujo redox [39] o las pilas de combustible [40]. En una membrana de intercambio aniónico se encuentra la cadena polimérica con grupos catiónicos anclados a la misma, tal y como se muestra en la Figura 1.10.

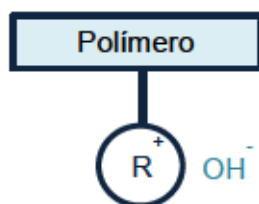
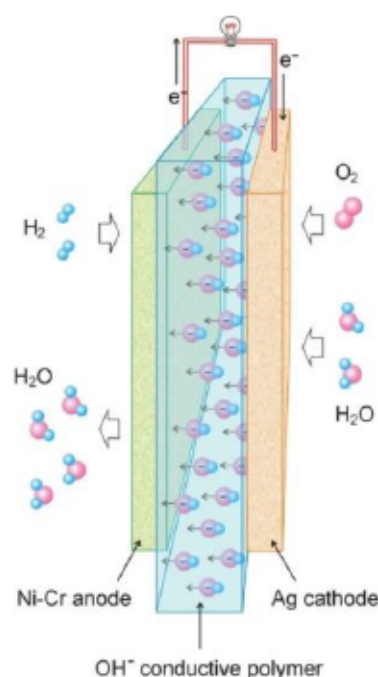


Figura 1.10. Membrana de intercambio aniónico.

El hecho de que las AEMFCs funcionen en medio alcalino favorece la reacción de reducción del oxígeno en el cátodo desde el punto de vista cinético, lo que permite utilizar catalizadores más baratos que el platino (Mn, Fe o Ag) (Figura 1.11). Así, Lu et al. emplearon catalizadores de níquel (Ni) para el ánodo y de plata (Ag) para el cátodo en pilas de combustible con un electrolito polimérico basado en polisulfona. También, este tipo de pilas permite utilizar otros combustibles además del hidrógeno como el borohidruro, hidracina o amoníaco [41].



**Figura 1.11.** Esquema de la membrana de intercambio aniónico con un ánodo de Ni-Cr y un cátodo de Ag [41].

Sin embargo, la conductividad de los iones hidróxido en estas membranas es baja si se compara con la conducción protónica en las PEMFCs y este comportamiento se asocia con el mayor tamaño del  $\text{OH}^-$  con respecto al  $\text{H}^+$ . La movilidad del  $\text{OH}^-$  es un 57% menor que la del protón [42]. Otra desventaja que presentan este tipo de pilas es la pobre estabilidad química en medio alcalino y a altas temperaturas de las membranas de intercambio aniónico [43]. Por tanto, para minimizar los problemas asociados con este tipo de materiales, se debe modificar la estructura química del polímero para así obtener a partir de él membranas que presenten buenas propiedades conductoras [44] y una elevada estabilidad alcalina [45]. Para ello se pueden seguir dos estrategias, la modificación del grupo funcional que está directamente relacionado con la conductividad iónica del material y con su estabilidad alcalina o la modificación del esqueleto polímero que sustenta la estabilidad dimensional de la membrana y que limitará, por tanto, el número de grupos iónicos conductores en la misma. A continuación se detallarán las dos alternativas de síntesis:

### 1. Modificación del grupo funcional

Como se ha comentado anteriormente, las AEMs están compuestas por una cadena polimérica modificada con un grupo catiónico de diferente naturaleza ( $-\text{NR}_3^+$ ,  $-\text{PR}_3^+$  o  $-\text{SR}_2^+$ ) (Figura 1.12). El ión hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) actúa como contraión y se mueve a través de los grupos catiónicos del

polímero permitiendo así que éste presente conductividad iónica [43]. Por tanto, con la modificación del grupo funcional se podría mejorar la conductividad iónica, y otras propiedades como la estabilidad térmica o la estabilidad química en medio básico de la membrana [46-49].

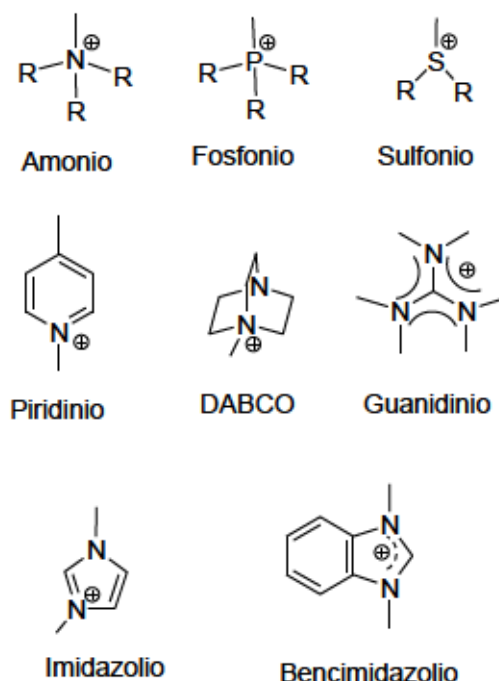


Figura 1.12. Grupos funcionales utilizados en AEMs [46,50].

## 2. Modificación del esqueleto polimérico

La modificación del esqueleto polimérico tiene como objetivo principal conseguir una mejora en el comportamiento mecánico del material. Un material con elevada estabilidad dimensional permitiría que en las cadenas poliméricas se anclasen un gran número de grupos funcionales que, al ser responsables de la conductividad iónica de la membrana, mejoraría su conducción iónica. Entre las matrices poliméricas más comunes utilizadas en este tipo de membranas, además de las comentadas para el caso de PEMFC basadas en PEEK [51,52], PBI [53] o PSU [48], destacan las poli(éter imidas) [54], poli(óxido de fenileno) (PPO) [55] ó polialcohol vinílico (PVA) [56]. Estos polímeros se modificaron con grupos catiónicos pero, para grados de modificación elevados, su estabilidad mecánica se reduce considerablemente y con ello se limita su uso como electrolito sólido en las pilas de combustible. Entre las estrategias de mejora que se utilizan en la síntesis de AEMs destacan:

- **Modificación estructural del esqueleto polimérico mediante la unión de las cadenas poliméricas con enlaces covalentes (entrecruzamiento).** Con el entrecruzamiento se consigue reducir la capacidad de hinchamiento de la membrana en medios acuosos y la estabilidad dimensional de la membrana mejora. Además, se ha observado que la estabilidad térmica y mecánica de las membranas mejoran [57,58]. En la Figura 1.13 se muestran algunos de los compuestos utilizados como agentes entrecruzantes de distinta naturaleza de cadenas poliméricas. Estos compuestos presentan diferente número de átomos de nitrógeno que se enlazan covalentemente al polímero. Los nitrógenos de las aminas utilizadas cuando actúan como agentes entrecruzantes quedan cargados positivamente y la conductividad de  $\text{OH}^-$  se ve favorecida [59,60].

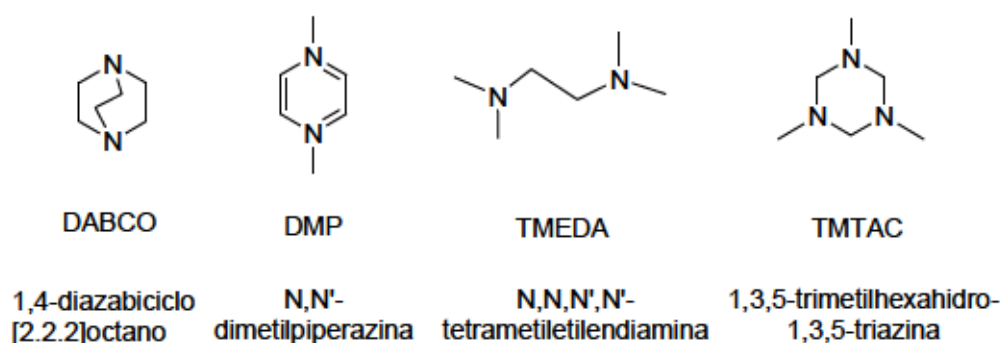


Figura 1.13. Aminas utilizadas como agentes entrecruzantes.

- **Síntesis de redes poliméricas tridimensionales (*Interpenetrating polymer networks*)** mediante la mezcla de dos o más polímeros que están parcialmente entrecruzados para aumentar las propiedades mecánicas de las membranas [61,62]. Además, estos sistemas presentan una elevada estabilidad química [63].
- **Preparación de copolímeros multibloque** en los que la separación de fases está favorecida y la presencia de segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos mejora la conductividad iónica del material. Además se combinan las propiedades de cada bloque como se ha comentado anteriormente para las PEMFCs [64,65].



#### 1.4.3.1. Estabilidad alcalina

Uno de los principales inconvenientes de las AEMFCs es la baja estabilidad química en medio alcalino, como se ha comentado anteriormente. Esto se debe al transporte de los iones  $\text{OH}^-$  (nucleófilo fuerte) por parte de las AEMs que puede: (i) facilitar el ataque de estos sobre los grupos catiónicos de la matriz polimérica y que estos actúen como buenos grupos salientes o (ii) favorecer otros mecanismos de descomposición dando lugar a la degradación del grupo a lo largo del tiempo. Este último problema envuelve varios tipos de degradaciones entre las que se encuentran las reacciones por vía radicalaria, la formación de iluros intermedios, la sustitución nucleofílica y la reacción de eliminación de Hofmann (cuando sea aplicable) [66-68]. Hasta ahora, en PEMFCs se ha podido comprobar que las reacciones radicalarias son un tipo de degradación relevante solo a largo plazo [69]. La formación de iluros tiene lugar a través de mecanismos complejos que pueden no terminar siempre en degradación. Por lo que, en AEMFCs, al no haber desarrollado membranas lo suficientemente estables, no se ha podido estudiar con profundidad. De manera que los mecanismos de degradación de los grupos catiónicos que predominan a corto plazo son los del propio ataque de los iones  $\text{OH}^-$ : la sustitución nucleofílica y la reacción de eliminación de Hofmann [68].

#### 1.4.3.2. Mecanismo de transporte

En el caso de AEMFC, el mecanismo de transporte de iones hidróxido sería el análogo al mecanismo vehicular en protónicas aunque en publicaciones anteriores, este término no se conoce como tal puesto que el ión transportado en cada caso no es el mismo [16].

En este contexto, uno de los aspectos más importantes para conocer el transporte del ión hidróxido en medio básico en una membrana de esta naturaleza sería su estado de solvatación. El ión hidróxido podría transportarse en el agua a través de la difusión vehicular o mediante “saltos” de un grupo iónico hidratado a otro a lo largo de la cadena polimérica. Chen *et al.* mostraron, mediante un estudio de simulación, que el ión hidróxido tendría cierta preferencia a transportarse mediante la contribución de ambos tipos de mecanismos [70].

## 1.5. Bibliografía

- [1] IEA, CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion. Highlights. <https://www.iea.org/>, (acceso, Mayo 2018).
- [2] CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion-gas. [https://ec.europa.eu/clima/news/clean-mobility-new-co2-emission-standards-cars-and-vans-adopted\\_en](https://ec.europa.eu/clima/news/clean-mobility-new-co2-emission-standards-cars-and-vans-adopted_en), (acceso, Junio 2019).
- [3] M. Z. Jacobson, W.G. Colella, D. M. Golden, Cleaning the air and improving health with hydrogen fuel cell vehicles, *Science* 308 (2005) 1901-1905.
- [4] M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, J. E. McGrath, Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs), *Chem. Rev.* 104 (2004) 4587-4612.
- [5] L. Carrete, K. A. Friedrich, U. Stimming, Fuel cells-Fundamentals and applications, *Fuel Cells* 1 (2001) 5-39.
- [6] A. Kraytsberg, Y. Ein-Eli, Review of advanced materials for proton exchange membrane fuel cells, *Energy fuels* 28 (2014) 7303-7330.
- [7] A. J. Leo, H. Ghezel-Ayagh, R. Sanderson, Ultra high efficiency hybrid direct fuel cell / turbine power plant. ASME. Turbo expo: power for land, sea, and air, Volume 2: Coal, biomass and alternative fuels; combustion and fuels; oil and gas applications.
- [8] B. C. H. Steele, Material science and engineering: the enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 1053-1068.
- [9] P. R. Behera, R. Dash, S. M. Ali, K. K. Mohapatra, A review on fuel cell and its applications, *Int. J. Res. Eng. Technol.* 3 (2014) 562-565.
- [10] D. J. Kim, M. J. Jo, S. Y. Nam, A review of polymer-nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 36-52.
- [11] B. Smitha, S. Sridhar, A. A. Khan, Synthesis and characterization of proton conducting polymer membranes for fuel cells, *J. Membr. Sci.* 225 (2003) 63-76.
- [12] J. R. Varcoe, P. Atanassov, D. R. Dekel, A. M. Herring, M. A. Hickner, P. A. Kohl, A. R. Kucernak, W. E. Mustain, K. Nijmeijer, K. Scott, T. Xu, L. Zhuang, Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 3135-3191.
- [13] F. Barbir, PEM Fuel Cells, Springer, Academic edition, London, 2006, 27-51.

- [14] X. Huang, Z. Zhang, J. Jiang, Fuel cell technology for distributed generation: an overview, IEEE International symposium on industrial electronics 2 (2006) 1613-1618.
- [15] J. Larminie, A. Dicks, Fuel cell systems explained, Wiley, 2<sup>nd</sup> edition, New York, 2003, 45-66.
- [16] S. J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, Int. J. Hydro. Energy 35 (2010) 9349-9384.
- [17] S. Motupally, A. J. Becker, J. W. Beidner, Diffusion of water in Nafion-115 membranes, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 3171-3177.
- [18] P. Choi, N. H. Jalani, R. Datta, Thermodynamics and proton transport in Nafion II. Proton diffusion mechanisms and conductivity, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) 123-130.
- [19] X. Glipa, B. Bonnet, B. Mula, D. Jones, J. Rozière, Investigation of the conduction properties of phosphoric and sulfuric acid doped polybenzimidazole, J. Mater. Chem. 9 (1999) 3045-3049.
- [20] M. Kawahara, J. Morita, M. Rikukawa, K. Sanui, N. Ogata, Synthesis and proton conductivity of thermally stable polymer electrolyte: poly(benzimidazole) complexes with strong acid molecules, Electrochim. Acta 45 (2000) 1395-1398.
- [21] P. Staiti, M. Minutoli, Influence of composition and acid treatment on proton conduction of composite polybenzimidazole membranes, J. Power Sources 94 (2001) 9-13.
- [22] J. Yu, B. Yi, D. Xing, F. Liu, Z. Shao, Y. Fu, H. Zhang, Degradation mechanism of polystyrene sulfonic acid membrane and application of its composite membranes in fuel cells, Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (2003) 611-615.
- [23] Y. A. Elabd, E. Napadensky, C. W. Walker, K. I. Winey, Transport properties of sulfonated poly(styrene-*b*-isobutylene-*b*-styrene) triblock copolymers at high ion-exchange capacities, Macromolecules 39 (2006) 399-407.
- [24] F. Göktepe, A. Bozkurt, Ş. T. Günday, Synthesis and proton conductivity of poly(styrene sulfonic acid)/heterocycle-based membranes, Polym. Int. 57 (2008) 133-138.
- [25] S. Vetter, B. Ruffmann, I. Buder, S. P. Nunes, Proton conductive membranes of sulfonated poly(ether ketone ketone), J. Membr. Sci. 260 (2005) 181-186.
- [26] T. Maharana, A. K. Sutar, N. Nath, A. Routaray, Y. S. Negi, B. Mohanty, Polyetheretherketone (PPEK) membrane for fuel cell applications, Wiley, New Jersey, 2014, 433-464.



- [27] P. Xing, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko, K. Wang, S. Kaliaguine, Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes, *J. Membr. Sci.* 229 (2004) 95-106.
- [28] H. L. Wu, C. C. M. Ma, F. Y. Liu, C. Y. Chen, S. J. Lee, C. L. Chiang, Preparation and characterization of poly(ether sulfone)/sulfonated poly(ether ether ketone) blend membranes, *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 1688-1695.
- [29] M. J. Morlanes, A. M. Martos, A. Várez, B. Levenfeld, Synthesis and characterization of novel hybrid polysulfone/silica membranes doped with phosphomolybdic acid for fuel cell applications, *J. Membr. Sci.* 492 (2015) 371-379.
- [30] M. L. Di Vona, D. Marani, A. D'Epifanio, E. Traversa, M. Trombetta, S. Licoccia, A covalent organic/inorganic hybrid proton exchange polymeric membranes: synthesis and characterization, *Polymer* 46 (2005) 1754-1758.
- [31] R. K. Nagarle, G. S. Gohil, V. K. Shahi, R. Rangarajan, Organic-inorganic hybrid membranes: thermally stable cation-exchange membrane prepared by the sol-gel method, *Macromolecules* 37 (2004) 10023-10030.
- [32] C. Klaysom, S. Moon, B. Ladewig, G. Lu, L. Wang, The effects of aspect ratio of inorganic fillers on the structure and property of composite ion-exchange membranes, *J. Colloid Interface Sci.* 363 (2011) 431-439.
- [33] M. Herrero, A. M. Martos, A. Várez, J. C. Galván, B. Levenfeld, Synthesis and characterization of polysulfone/layered double hydroxides nanocomposite membranes for fuel cell application, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 4016-4022.
- [34] T. W. Kim, M. Sahimi, T. T. Tsotsis, Preparation and characterization of hybrid hydrotalcite-sulfonated polyetheretherketone (SPEEK) cation-exchange membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 9504-9513.
- [35] S. Takamuku, P. Jannasch, Multiblock copolymers with highly sulfonated blocks containing di- and tetrasulfonated arylene sulfone segments for proton exchange membrane fuel cell applications, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 129-140.
- [36] L. Wu, Z. Zhang, J. Ran, D. Zhou, C. Li, T. Xu, Advances in proton-exchange membranes for fuel cells: an overview on proton conductive channels (PCCs), *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 4870-4887.



- [37] C. Feng, L. Huang, H. Yu, X. Yi, C. Wei, Simultaneous phenol removal, nitrification and denitrification using microbial fuel cell technology, *Water Res.* 76 (2015) 160-170.
- [38] Q. Pan, M. M. Hossain, Z. Yang, Y. Wang, L. Wu, T. Xu, One-pot solvent-free synthesis of cross-linked anion exchange membranes for electrodialysis, *J. Membr. Sci.* 515 (2016) 115-124.
- [39] D. Lu, L. Wen, F. Nie, L. Xue, Synthesis and investigation of imidazolium functionalized poly(arylene ether sulfone)s as anion exchange membranes for all-vanadium redox flow batteries, *RSC Advances* 6 (2016) 6029-6037.
- [40] J. Cheng, G. He, F. Zhang, A mini-review on anion exchange membranes for fuel cell applications: Stability issue and addressing strategies, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 7348-7360.
- [41] S. Lu, J. Pan, A. Huang, L. Zhuang, J. Lu, Alkaline polymer electrolyte fuel cells completely free from noble metal catalysts, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 105 (2008) 20611-20614.
- [42] E. Agel, J. Bouet, J. F. Fauvarque, Characterization and use of anionic membranes for alkaline fuel cells, *J. of Power Sources* 101 (2001) 267-274.
- [43] D. Dekel, Alkaline Membrane Fuel Cells, Membranes, R. Savinell, K. I. Ota and G. Kreysa (Eds), *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*. Springer, USA, 2014, 33-45.
- [44] W. Chen, X. Yan, X. Wu, S. Huang, Y. Luo, X. Gong, G. He, Tri-quaternized poly (ether sulfone) anion exchange membranes with improved hydroxide conductivity, *J. Membr. Sci.* 514 (2016) 613-621.
- [45] A. D. Mohanty, S. E. Tignor, J. A. Krause, Y. K. Choe, C. Bae, Systematic alkaline stability study of polymer backbones for anion exchange membrane applications, *Macromolecules* 49 (2016) 3361-3372.
- [46] G. Couture, A. Alaaeddine, F. Boschet, B. Ameduri, Polymeric materials as anion-exchange membranes for alkaline fuel cells, *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011), 1521-1557.
- [47] X. Yan, G. He, S. Gu, X. Wu, L. Du, Y. Wang, Imidazolium-functionalized polysulfone hydroxide exchange membranes for potential applications in alkaline membrane direct alcohol fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy* 37(2012) 5216-5224.
- [48] M. T. Pérez-Prior, A. Várez, B. Levenfeld, Synthesis and characterization of benzimidazolium-functionalized polysulfones as anion-exchange membranes, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 53 (2015) 2363-2373.

- [49] L. Liu, Q. Li, J. Dai, H. Wang, B. Jin, R. Bai, A facile strategy for the synthesis of guanidinium-functionalized polymer as alkaline anion exchange membrane with improved alkaline stability, *J. Membrane Sci.* 453 (2014) 52-60.
- [50] S. Maurya, S. H. Shin, M. K. Kim, S. H. Yun, S. H. Moon, Stability of composite anion exchange membranes with various functional groups and their performance for energy conversion, *J. Membr. Sci.* 443 (2013) 28-35.
- [51] J. Wang, J. Wang, S. Zhang, Synthesis and characterization of crosslinked poly(arylene ether ketone) containing pendant quaternary ammonium groups for anion-exchange membranes, *J. Membr. Sci.* 415-416 (2012) 205-212.
- [52] X. Yan, S. Gu, G. He, X. Wu, W. Zheng, X. Ruan, Quaternary phosphonium-functionalized poy (ether ether ketone) as highly conductive and alkali-stable hydroxide exchange membrane for fuel cells, *J. Membr. Sci.* 466 (2014) 220-228.
- [53] Z. Xia, S. Yuan, G. Jiang, X. Guo, J. Fang, L. Liu, J. Qiao, J. Yin, Polybenzimidazoles with pendant quaternary ammonium groups as potential anion exchange membranes for fuel cells, *J. Membr. Sci.* 390-391 (2012) 152-159.
- [54] G. Wang, Y. Weng, D. Chu, D. Xie, R. Chen, Preparation of alkaline anion exchange membranes based on functional poly(ether-imide) polymers for potential fuel cell applications, *J. Membr. Sci.* 326 (2009) 4-8.
- [55] Y. Wu, C. Wu, J. R. Varcoe, S. D. Poynton, T. Xu, Y. Fu, Novel silica/poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) hybrid anion-exchange membranes for alkaline fuel cells: effect of silica content and the single cell performance, *J. Power Sources* 195 (2010) 3069-3076
- [56] C. C. Yang, S. J. Chiu, W. C. Chien, Development of alkaline direct methanol fuel cells based on crosslinked PVA polymer membranes, *J. Power Sources* 162 (2006) 21-29.
- [57] G. S. Gohil, V. K. Shahi, R. Rangarajan, Comparative studies on electrochemical characterization of homogeneous and heterogeneous type of ion-exchange membranes, *J. Membr. Sci.* 240 (2004) 211-219.
- [58] C. Wen, L. Lu, X. Li, Mechanically robust gelatin-alginate IPN hydrogels by a combination of enzymatic and ionic crosslinking approaches, *Macromol. Mater. Eng.* (2014) 504-513.

- [59] J. Wang, G. He, X. Wu, X. Yan, Y. Zhang, Y. Wang, L. Du, Crosslinked poly(ether ether ketone) hydroxide exchange membranes with improved conductivity, *J. Membr. Sci.* 459 (2014) 86-95.
- [60] A. M. Park, F. E. Turley, R. J. Wycisk, P. N. Pintauro, Electrospun and cross-linked nanofiber composite anion exchange membranes, *Macromolecules* 47 (2014) 227-235.
- [61] J. Pan, L. Zhu, J. Han, M. A. Hickner, Mechanically tough and chemically stable anion exchange membranes from rigid-flexible semi-interpenetrating networks, *Chem. Mater.* 27 (2015) 6689-6698.
- [62] H. W. Zhang, D. Z. Chen, Y. Xianze, S. B. Yin, Anion-exchange membranes for fuel cells: synthesis strategies, properties and perspectives, *Fuel Cells* 15 (2015) 761-780.
- [63] J. Qiao, J. Fu, L. Liu, Y. Liu, J. Sheng, Highly stable hydroxyl anion conducting membranes poly(vinyl alcohol)/poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride) (PVA/PAADDA) for alkaline fuel cells: effect of cross-linking, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 4580-4589.
- [64] D. Y. Park, P. A. Kohl, H. W. Beckham, Anion-conductive multiblock aromatic copolymer membranes: structure-property relationships, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 15468-15477.
- [65] G. G. Wang, Y. M. Weng, D. Chu, R. R. Chen, D. Xie, Developing a polysulfone-based alkaline anion exchange membrane for improved ionic conductivity, *J. Membr. Sci.* 332 (2009) 63-68.
- [66] W. Lu, Z. G. Shao, G. Zhang, Y. Zhao, B. Yi, Crosslinked poly(vinylbenzyl chloride) with a macromolecular crosslinker for anion exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources* 248 (2014) 905-914.
- [67] F. Schönberger, J. Kerres, H. Dilger, E. Roduner, EPR spectroscopic investigation of radical-induced degradation of partially fluorinated aromatic model compounds for fuel cell membranes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 5782-5795.
- [68] H. Long, K. Kim, B. S. Pivovar, Hydroxide degradation pathways for substituted trimethylammonium cations: A DFT study, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 9419-9426.
- [69] M. P. Rodgers, L. J. Bonville, H. R. Kunz, D. K. Slattery, J. M. Fenton, Fuel cell perfluorinated sulfonic acid membrane degradation correlating accelerated stress testing and lifetime, *Chem. Rev.* 112 (2012) 6075-6103.
- [70] C. Chen, Y. L. Tse, G. E. Lindberg, C. Knight, G. A. Voth, Hydroxide solvation and transport in anion exchange membranes, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 991-1000.



## **Capítulo 2:**

### **OBJETIVOS**





## Capítulo 2:

### OBJETIVOS

El objetivo principal de la presente tesis doctoral es la obtención de membranas de intercambio iónico para su empleo como electrolitos sólidos en pilas de combustible tipo PEMFC y AEMFC, que se puedan considerar una buena alternativa a los materiales comerciales.

En la preparación de membranas de intercambio protónico y aniónico se establecieron una serie de requisitos que deben cumplir estos materiales y que se resumen a continuación:

- Estabilidad térmica y química bajo las condiciones de operación del dispositivo electroquímico.
- Estabilidad dimensional en condiciones de humedad para evitar que la membrana se deforme en el *stack* y se produzca un fallo en servicio.
- Resistencia mecánica ya que pueden sufrir tensiones durante el conformado y su puesta en servicio.
- Alta conductividad iónica que soporte altas corrientes con las mínimas pérdidas.

Finalmente, se seleccionarán aquellas membranas con mejores propiedades para su ensayo en monocelda.

Se prepararán familias de membranas con diferente esqueleto polimérico y grupo funcional y se caracterizarán estructural, térmica, mecánica y electroquímicamente.



## **Capítulo 3:**

### **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**





## Capítulo 3:

### PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este capítulo se presenta el procedimiento experimental general así como cada una de las técnicas de caracterización empleadas en el desarrollo de esta tesis doctoral. Además, se incluyen las condiciones de ensayo y los tratamientos previos realizados para cada tipo de membrana.

#### 3.1. Procedimiento experimental

En la Figura 3.1 se muestra un esquema general del procedimiento experimental que se ha llevado a cabo a lo largo de esta tesis doctoral. El estudio se centra en la síntesis del electrolito sólido polimérico de las pilas de combustible de hidrógeno. Se han preparado como electrolitos poliméricos membranas de intercambio protónico y aniónico, con diferentes esqueletos poliméricos y grupos funcionales. El procedimiento experimental se puede dividir en tres bloques principales. El primero de ellos se centra en la síntesis de los electrolitos sólidos poliméricos. A lo largo del manuscrito, se describirá la síntesis utilizada para obtener cada uno de los electrolitos indicados. En segundo lugar, se llevó a cabo la caracterización completa de las membranas obtenidas. La caracterización comprende un estudio estructural, térmico, mecánico y electroquímico para cada tipo de membrana. Finalmente, aquellas membranas que mostraron mejores propiedades se evaluaron en el dispositivo final.



Figura 3.1. Esquema procedimiento experimental.

## 3.2. Técnicas de caracterización

### 3.2.1. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN- $^1\text{H}$ y RMN- $^{19}\text{F}$ )

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear de líquidos se empleó para elucidar la estructura química del electrolito polimérico y de las especies intermedias involucradas en la síntesis del mismo. Para ello, se emplearon dos espectrómetros (un equipo Bruker WM 250 a una frecuencia de 300,12 MHz del centro de apoyo a la investigación (CAI) de la Universidad Complutense de Madrid y un equipo Bruker Avance DPX a 300,00 MHz para registrar  $^1\text{H}$  y una frecuencia de 282,39 MHz para registrar  $^{19}\text{F}$  que pertenece al laboratorio de electroquímica y fisicoquímica de materiales e interfaces (LEPMI) de la Universidad de Grenoble-Alpes). Los disolventes deuterados empleados fueron dimetilformamida ( $\text{DMF-d}_7$ ), dimetilsulfóxido ( $\text{DMSO-d}_6$ ) y cloroformo ( $\text{CDCl}_3\text{-d}$ ). Como referencia interna se utilizó tetrametilsilano (TMS), cuyo desplazamiento químico es de 0 ppm.

### 3.2.2. Espectroscopía infrarroja (FTIR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se utilizó para verificar la presencia de grupos funcionales en las membranas poliméricas sintetizadas. Los espectros se obtuvieron a temperatura ambiente en un espectrómetro FTIR Perkin-Elmer Spectrum GX Instrument en el intervalo de frecuencia comprendido entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y 16 barridos. Las membranas utilizadas tenían un espesor de 40  $\mu\text{m}$ .

### 3.2.3. Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM)

La microscopía electrónica de barrido (FE-SEM, por sus siglas en inglés *Field emission scanning electron microscopy*) permite conocer la morfología de las membranas. El equipo utilizado es un microscopio ZEISS Ultra 55 con un detector de electrones retrodispersados de la Universidad de Grenoble-Alpes. Las imágenes se registraron a 3 kV. Para facilitar la visualización, las membranas de intercambio protónico se trataron, inicialmente, en HCl 1 M varias veces para remplazar el ión  $\text{Na}^+$  por  $\text{H}^+$ . La membrana resultante se lavó repetidamente con agua destilada y se sumergió en una disolución de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  bajo agitación durante 48 h y se secaron a 60  $^\circ\text{C}$ .

En el caso de las membranas aniónicas, se utilizó un microscopio FE-SEM TENEO-LoVac con detector de microanálisis por energía dispersiva (EDS) de EDAX. Las imágenes se registraron a

5 kV. Las membranas se trataron en KOH 1 M para reemplazar el ión  $\text{Cl}^-$  por  $\text{OH}^-$ , se lavaron con agua destilada para eliminar el exceso de KOH en la superficie y se secaron a 60 °C.

### 3.2.4. Cromatografía de exclusión por tamaños

La cromatografía de exclusión por tamaños evalúa el tamaño de las cadenas poliméricas. El equipo de medida consta de un refractómetro diferencial SOPARES RI2000 acoplado a un detector de dispersión de luz (LS) WYATT DAWN EOS, una columna cromatográfica 2xPLgel-Mixed-D y una bomba de vacío HPLC Waters 515. Las medidas se llevaron a cabo a 70 °C a una velocidad de flujo de 1 mL min<sup>-1</sup>. Antes de realizar el análisis, las membranas se disolvieron en dimetilformamida (DMF) y la disolución resultante se hizo pasar por un filtro de 0,45 µm Millipore o PTFE. Se utilizó una disolución 0,1 M  $\text{NaNO}_3$  en DMF como disolvente de elución.

### 3.2.5. Volumetría ácido-base

#### 3.2.5.1. Capacidad de intercambio iónico (IEC) mediante el método estándar

La capacidad de intercambio iónico de las membranas se determinó mediante volumetría ácido-base. El procedimiento varía ligeramente para las membranas protónicas y aniónicas.

En el caso de las membranas protónicas (grupo funcional aniónico) se secaron y se trataron en una disolución de HCl 1 M durante 24 h para obtener la forma ácida (intercambio del contraión  $\text{Na}^+$  por  $\text{H}^+$ ). Las disoluciones ácidas resultantes se valoraron con NaOH 0,01 M (normalizada previamente con una disolución patrón de hidrógeno ftalato de potasio) y naranja de metilo como indicador ácido-base. Finalmente las membranas se secaron y se pesaron.

En el caso de la determinación del IEC para las membranas aniónicas (grupo funcional catiónico), el procedimiento seguido es el siguiente: en primer lugar, las membranas se secaron y, a continuación, se trataron en una disolución de NaOH 1 M durante 24 h (para intercambiar el contraión  $\text{Cl}^-$  por  $\text{OH}^-$ ). Seguidamente, se lavaron con agua destilada y se sumergieron en HCl 0,1 M durante 48 h. Las disoluciones de HCl, una vez transcurrido el tiempo indicado, se valoraron con KOH 0,1 M. Finalmente, las membranas se secaron y se pesaron.

Las valoraciones se realizaron por triplicado. El IEC, en cada caso, se calculó según las siguientes ecuaciones [1,2]:



$$IEC_{membrana\ protónica} = \frac{n_{inicial(OH^{-})} - n_{muestra(OH^{-})}}{Peso_{seco}} \quad (3.1)$$

$$IEC_{membrana\ aniónica} = \frac{n_{inicial(H^{+})} - n_{muestra(H^{+})}}{Peso_{seco}} \quad (3.2)$$

donde  $n_{inicial(OH^{-})}$ ,  $n_{muestra(OH^{-})}$ ,  $n_{inicial(H^{+})}$  y  $n_{muestra(H^{+})}$  son los moles iniciales y finales de  $OH^{-}$  y  $H^{+}$  en las disoluciones de NaOH y HCl utilizadas en cada valoración, respectivamente, mientras que  $Peso_{seco}$  se corresponde al peso de la membrana seca.

### 3.2.5.2. IEC mediante volumetría con disolvente orgánico

El IEC de las membranas protónicas se determinó, además, mediante volumetría en presencia de dietilenglicol monometil éter (DGME) como disolvente orgánico y naranja de metilo como indicador. Las membranas secas se sumergieron en una disolución de HCl 1 M durante 24 h a 60 °C para producir el intercambio de  $Na^{+}$  por  $H^{+}$ . Seguidamente, se lavaron con agua destilada y se secaron a vacío durante 24 h para eliminar el agua. Las membranas tratadas se disolvieron en DGME y la disolución orgánica se valoró con NaOH 0,01 M. El proceso se llevó a cabo por triplicado. Los valores de IEC se calcularon según la Ecuación 3.1.

### 3.2.6. Análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de los materiales se determinó mediante termogravimetría, es decir, la evolución de la masa de la muestra en un intervalo de temperatura determinado. Para ello, se utilizó un equipo Pyris TGA1 de Perkin-Elmer y un STA 6000 de Perkin-Elmer. Las muestras (10,0-12,0 mg) se sometieron a un programa de calentamiento en un intervalo de temperatura comprendido entre 40 y 600 °C a una velocidad de 10 °C min<sup>-1</sup> en atmósfera de aire y en atmósfera inerte de nitrógeno (en cada capítulo se detalla el tipo de atmósfera utilizada). El comportamiento térmico de las muestras se evaluó mediante la determinación de la temperatura de inicio de la descomposición ( $T_{OD}$ , por sus siglas en inglés *Onset Decomposition Temperature*) y la temperatura a la cual la velocidad de descomposición es máxima ( $T_{FD}$ , por sus siglas en inglés *Fastest Decomposition Temperature*). Además, la temperatura a la cual se produce una pérdida de peso del 5% se eligió como temperatura de referencia para estudiar el comportamiento de las muestras con respecto a otros materiales similares y se abrevió como  $T_{d5\%}$ . Finalmente, se realizaron análisis de durabilidad térmica mediante ensayos isotérmicos de 12 h de duración a una temperatura de 100 °C en atmósfera de aire.



### 3.2.7. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La temperatura de transición vítrea de los polímeros estudiados ( $T_g$ ) se determinó mediante calorimetría diferencial de barrido en un equipo Mettler Toledo 822. Las muestras (7,5-10,0 mg) se sometieron a un calentamiento desde 50 hasta 350 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> bajo atmósfera inerte de N<sub>2</sub>. No se realizó un calentamiento inicial para no provocar la descomposición del grupo funcional.

### 3.2.8. Capacidad de absorción de agua

Para evaluar la capacidad absorción de agua de las membranas se estudió la variación de masa según el procedimiento que se describe a continuación. En primer lugar, las membranas se secaron a vacío a 60 °C, se pesaron en una balanza analítica METTLER AE 200. A continuación, las membranas se trataron en agua destilada (PEMs) o KOH (AEMs) durante 72 h. Una vez transcurrido ese tiempo, se retiró el exceso de agua o KOH en la superficie y se pesaron de nuevo. Este proceso se realizó sistemáticamente tres veces con cada muestra y, según el tipo de material, a tres temperaturas diferentes (temperatura ambiente, 30 y 60 °C). El porcentaje de absorción de agua se calculó según la Ecuación 3.3 [3,4].

$$\text{Absorción de agua \%} = \frac{\text{Masa}_{\text{Hidratada}} - \text{Masa}_{\text{seca}}}{\text{Masa}_{\text{seca}}} \times 100 \quad (3.3)$$

### 3.2.9. Propiedades mecánicas

Con el objetivo de evaluar las propiedades mecánicas de las membranas, se realizaron ensayos de tensión-deformación y ensayos dinamo-mecánicos en un equipo DMA Q800 (TA Instruments, USA). En las Tablas 3.1 y 3.2 se muestran las condiciones experimentales utilizadas en los ensayos de tensión-deformación y dinamo-mecánicos, respectivamente. Los ensayos se llevaron a cabo con las membranas en seco y con membranas hidratadas. En el primer caso, antes de realizar los ensayos, las membranas se secaron durante 48 h a vacío a 60 °C. Y para el segundo caso, las membranas se sumergieron en una disolución HCl (membranas de intercambio protónico) o KOH (membranas de intercambio aniónico) 1 M durante 24 h. Todas las muestras se ensayaron entre tres y cinco veces.

Tabla 3.1. Condiciones experimentales de los ensayos de tensión-deformación

Membrana	Contraíón	T (°C)	Espesor (μm)	Ancho (mm)	Longitud (mm)	Fuerza estática inicial (N)	Rampa de fuerza controlada (N min <sup>-1</sup> )
Copolímero SPPSU/SPSU	Na <sup>+</sup> y H <sup>+</sup>	30	50	2,5	12	0,15	0,3
PSU-DABCO C-PSU-DABCO	Cl <sup>-</sup> y OH <sup>-</sup>	30	120	2,5	8	0,15	0,3
Redes sIPN	Cl <sup>-</sup> y OH <sup>-</sup>	30	90-100	2,5	10	0,15	0,3
Copolímeros FQBP/PPSU FQBP/FPES	I <sup>-</sup>	30	50	2,5	10	0,15	0,3

Tabla 3.2. Condiciones experimentales de los ensayos dinamo-mecánicos

Membrana	Contraíón	Espesor (μm)	Ancho (mm)	Longitud (mm)	Fuerza estática inicial (N)	Rampa de temperatura (°C)	Velocidad de calentamiento (°C min <sup>-1</sup> )
Copolímero SPPSU/SPSU	Na <sup>+</sup> y H <sup>+</sup>	50	2,5	12	0,15	30-250	2
Redes sIPN	Cl <sup>-</sup> y OH <sup>-</sup>	90-100	2,5	10-12	0,15	30-250	2

### 3.2.10. Espectroscopía de impedancia

La determinación de la conductividad iónica se realizó mediante espectroscopía de impedancia (IS, por sus siglas en inglés *Impedance Spectroscopy*) en dos analizadores de impedancia

diferentes (un Material Mates 7260 perteneciente al laboratorio LEPMI en la Universidad de Grenoble-Alpes y un Solartron 1260 con una interfaz electroquímica Solartron 1287). Para ello, se aplicaron pequeñas señales sinusoidales (corriente alterna) de amplitud constante y frecuencia variable al sistema y se midió la corriente de respuesta obteniendo así valores de impedancia a cada frecuencia. Los ensayos se realizaron en función de la temperatura y la humedad. Finalmente, la conductividad iónica se puede medir sobre la superficie o bien a través de la membrana. Ésta última es la dirección en la que se produce la conducción de los iones en la pila de combustible de membrana polimérica.

A lo largo de esta tesis doctoral, la conductividad iónica de las membranas se determinó en dos celdas de conductividad diferentes. La primera de ellas se muestra en la Figura 3.2. Esta celda está formada por dos compartimentos o semiceldas que contienen un electrolito líquido separadas por un orificio de 1,1 cm de radio. La naturaleza del electrolito depende del estudio que se quiera llevar a cabo, si se quiere medir la conductividad protónica se utiliza un electrolito ácido, mientras que si se quiere determinar la conductividad de  $\text{OH}^-$  se utiliza un medio básico. Se puede utilizar una sal para estudiar la conductividad de un anión o catión específico [5].

La membrana se sitúa en el orificio que comunica los dos compartimentos y queda sumergida en el electrolito líquido. La conductividad iónica del material en esta celda se mide en medio líquido con un método de cuatro puntas (electrodos). Dos electrodos son de referencia ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) y dos electrodos son de trabajo (grafito). El control de la temperatura se llevó a cabo en la cámara climática KMF 115 (Binder GmbH) variando desde 30 a 80 °C al 90% de humedad relativa con un periodo de estabilización de 15 minutos en cada medida.

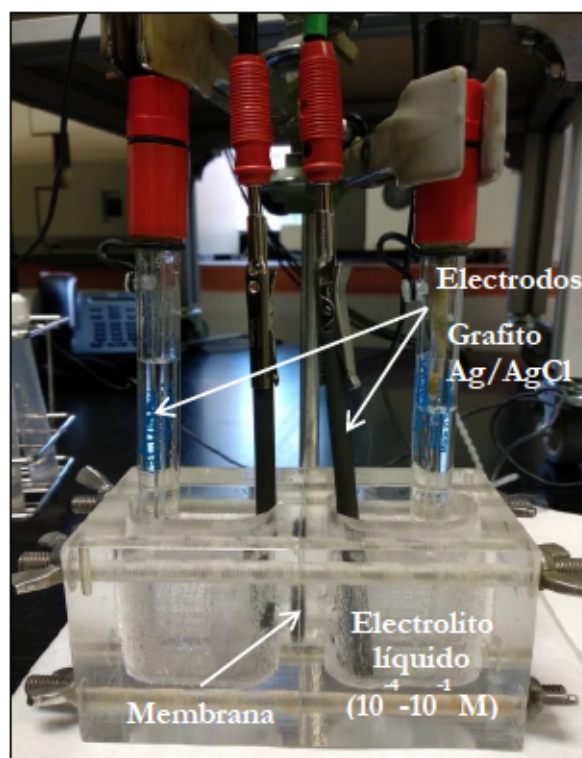


Figura 3.2. Celda de vasos comunicantes utilizada para la determinación de la conductividad iónica en disolución para membranas de intercambio protónico y aniónico.

La segunda celda de conductividad utilizada se compone de dos electrodos de oro (radio 0,1 cm) entre los cuales se coloca la membrana (Figura 3.3). Esta celda permite llevar a cabo estudios en seco o con porcentajes de humedad controlados. La influencia de la temperatura y de la humedad en el comportamiento electroquímico de las membranas se evaluó variando (i) la temperatura desde 20 a 80 °C al 95% de humedad relativa y (ii) la humedad desde 30 a 95% a 80 °C con un período de estabilización de 4 h en cada medida. Ambos parámetros se controlaron en la cámara climática Vösch 4018.



Figura 3.3. Celda utilizada para la determinación de la conductividad iónica en seco para membranas de intercambio protónico y aniónico (Universidad Grenoble-Alpes).

Todas las medidas se realizaron en el rango de frecuencia desde  $10^{-1}$  a  $10^6$  Hz, con una amplitud de voltaje de 0,01 V, independientemente del tipo de celda utilizado.

La conductividad iónica de la membrana ( $\sigma_m$ ) se determinó a partir de la inversa del valor de la resistencia según la Ecuación 3.4.

$$\sigma_m = \frac{L}{R_m \cdot A} \quad (3.4)$$

donde  $L$ ,  $R_m$  y  $A$  se corresponden con el espesor (cm), la resistencia ( $\Omega$ ) y el área activa de la membrana ( $\text{cm}^2$ ), respectivamente.

La energía de activación del proceso de conducción iónica se determinó a partir de la ecuación de Arrhenius según la Ecuación 3.5.

$$\sigma_m = A - e^{\frac{Ea}{RT}} \quad (3.5)$$

donde  $\sigma_m$  es la conductividad iónica de la membrana (S/cm),  $A$  es un factor pre-exponencial,  $R$  ( $8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) es la constante de los gases ideales y  $T$  la temperatura (K), respectivamente.

Los resultados experimentales fueron tratados en el programa Z-View (Scribner Associates, Inc., Southern Pines, NC, USA).



### 3.2.11. Curva de polarización en monocelda

El comportamiento en monocelda de las membranas se estudió en un equipo 850e Multi range Fuel Cell System (Scribner) perteneciente al Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP) con una celda ElectroChem de 5 cm<sup>2</sup> de superficie activa formada por dos placas separadoras de grafito con un flujo en forma de serpentin, juntas de silicona y calentadores (Figura 3.4). Como combustible se utilizó hidrógeno y oxígeno puro como comburente, con un flujo de 200 mL min<sup>-1</sup>. Los electrodos fueron suministrados por Paxitech. Tanto el cátodo como el ánodo están compuestos por Pt/C (70% en peso) con una superficie de 0,5 mg Pt cm<sup>-2</sup>.

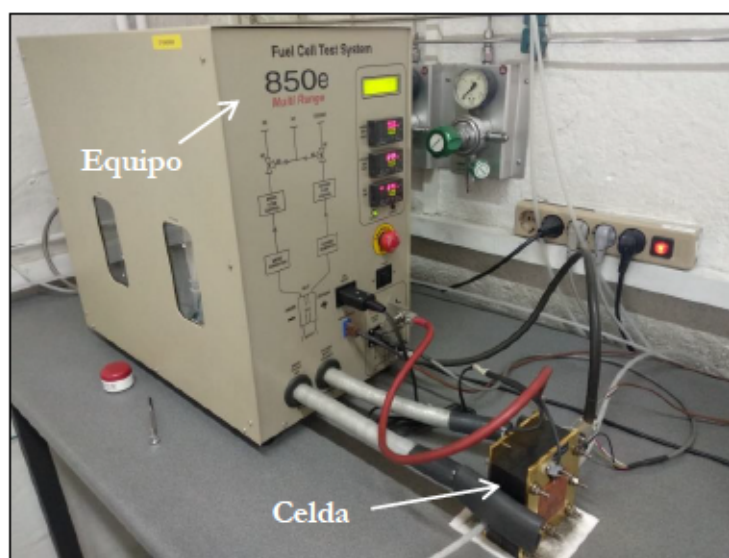


Figura 3.4. Monocelda utilizada para obtener las curvas de polarización (ICTP).

Para estudiar las prestaciones de la membrana, se aplicaron distintos valores de corriente y se midieron los valores de potencial alcanzados. De esta manera, se obtuvieron las curvas de polarización que relacionan el potencial del electrodo y la intensidad de corriente. Las curvas de polarización se obtuvieron en un rango de temperatura desde 50 a 80 °C y un porcentaje de humedad que oscilaba desde 65 hasta 100%.

La conductividad iónica a través del plano de las membranas se determinó mediante IS en la monocelda utilizando un potenciostato Autolab PGStat 30 con un módulo FRA. Se aplicó una amplitud sinusoidal de 10 mV en un rango de frecuencia desde 10 Hz a 10<sup>5</sup> Hz y un potencial de polarización de 0,45 V.

### 3.3. Bibliografía

- [1] F. J. Fernández-Carretero, V. Compañ, E. Riande, Hybrid ion-exchange membranes for fuel cell and separation processes, *J. Power Sources* 173 (2007) 68-76.
- [2] J. Wang, G. He, X. Wu, X. Yan, Y. Zhang, Y. Wang, L. Du, Crosslinked poly(ether ether ketone) hydroxide exchange membranes with improved conductivity, *J. Membr. Sci.* 459 (2014) 86-95.
- [3] A. M. Martos, M. Biasizzo, F. Trotta, C. del Río, A. Várez, B. Levenfeld, Synthesis and characterization of sulfonated PEEK-WC-PES copolymers for fuel cell proton exchange membrane application, *Eur. Polym. J.* 93 (2017) 390-402.
- [4] J. Pan, S. Lu, Y. Li, A. Huang, L. Zhuang, J. Lu, High-performance alkaline polymer electrolyte for fuel cell applications, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 312-319.
- [5] J. Benavente, J. M. García, R. Riley, A. E. Lozano, J. de Abajo, Sulfonated poly(ether ether sulfones). Characterization and study of dielectrical properties by impedance spectroscopy, *J. Membr. Sci.* 175 (2000) 43-52.

## **Capítulo 4:**

**MEMBRANAS DE INTERCAMBIO PROTÓNICO.  
COPOLÍMEROS MULTIBLOQUE PPSU/PSU**



## Capítulo 4:

### MEMBRANAS DE INTERCAMBIO PROTÓNICO. COPOLÍMEROS MULTIBLOQUE PPSU/PSU

#### 4.1. Introducción

Los copolímeros multibloque se presentan como una buena opción para la síntesis de membranas de intercambio iónico debido, principalmente, a la robustez de la estructura química, que se caracteriza por sus buenas propiedades mecánicas, incluso cuando el porcentaje de grupos funcionales anclados al esqueleto polimérico es alto [1]. No es muy elevado el número de trabajos relacionados con copolímeros multibloque para su aplicación como electrolitos poliméricos en pilas de combustible. Sin embargo, no ocurre lo mismo con los polímeros aromáticos sulfonados que, debido a sus excelentes propiedades asociadas fundamentalmente a su elevada estabilidad química y térmica, y a su bajo coste se han utilizado ampliamente en este tipo de dispositivos [2]. En particular, la poliéter éter cetona sulfonada (SPEEK) ha sido utilizada [3,4] en mezclas de polímeros [5,6], copolímeros [7] y como parte de materiales compuestos [8]. En este contexto, el polímero poliéter éter cetona (PEEK), debido a su elevada cristalinidad y temperatura de fusión ( $T_m$ ), es considerado como uno de los mejores termoplásticos. Pero una vez que su estructura se encuentra altamente sulfonada, su purificación es complicada. Además, la cristalinidad y el valor de la  $T_m$  disminuyen en ionómeros sulfonados altamente conductores. Por tanto, las membranas basadas en poliétersulfonas (PES) se pueden considerar una opción viable para esta aplicación [9,10]. Específicamente, se ha propuesto el uso de polisulfona (PSU) como matriz polimérica en la síntesis de PEMs, en gran cantidad de artículos de investigación publicados en los últimos años [11-16].

Los copolímeros multibloque basados en PES se utilizan como esqueletos poliméricos en la síntesis de membranas de intercambio protónico ya que contribuyen a mejorar el comportamiento mecánico de las mismas. El polímero PES es un termoplástico amorfo y su estructura general se muestra en la Figura 4.1. Este material es bastante conocido y se utiliza en una gran variedad de aplicaciones como, por ejemplo, en procesos de filtrado, tratamiento de aguas residuales, aplicaciones médicas así como en la preparación de membranas de separación de gases [17]. Muestra



una elevada resistencia térmica, mecánica y estabilidad dimensional. Las membranas basadas en PES presentan una elevada  $T_g$  que puede alcanzar una temperatura de 225 °C [18].

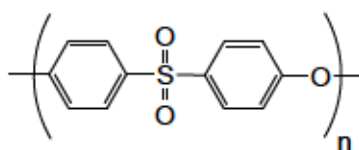


Figura 4.1. Estructura química del polímero PES.

En esta línea, Sannigrahi *et al.* [19] prepararon copolímeros de bloque basados en la combinación de bloques hidrofílicos de polisulfona sulfonada y bloques hidrófobos aromáticos de polifluoroéter. Las membranas resultantes presentaban un buen comportamiento mecánico y su conductividad protónica era elevada (100 mS cm<sup>-1</sup> con un porcentaje de humedad del 100% a una temperatura de 80 °C). Guo *et al.* sintetizaron membranas basadas en copolímeros sulfonados de PEEK-b-PES que presentaban valores de conductividad alrededor de 200 mS cm<sup>-1</sup> y una excelente estabilidad dimensional, ya que los valores de resistencia a tracción alcanzados oscilaban entre 23 y 25 MPa y el alargamiento hasta el punto de rotura entre 20 y 51% [20]. En este caso, la sulfonación se produjo en los grupos metoxibenceno y no en los monómeros PEEK de forma que su cristalinidad no disminuía. Otra importante aportación en este campo fue el desarrollo de copolímeros de PSU sulfonada y sin sulfonar y PES fluorados utilizando monómeros iónicos (unidades difenil sulfonadas) que se utilizaron para la síntesis de membranas de intercambio protónico [9,10].

Además de la estabilidad dimensional, las membranas deben tener una elevada conductividad protónica en un intervalo amplio de temperatura para que puedan utilizarse en la pila de combustible, desde temperaturas inferiores a la temperatura ambiente hasta, aproximadamente, 90 °C. Un polímero presentará elevada conductividad iónica si presenta numerosos grupos funcionales, es decir, si la concentración de grupos sulfónicos es alta. Los grupos sulfónicos son bastante hidrofílicos y la membrana puede llegar a absorber gran cantidad de agua. Por tanto, para evitar el hinchamiento no controlado de la membrana, la capacidad de absorción de agua de la misma no debe ser demasiado alta. Para prevenir que el hinchamiento de las membranas basadas en polímeros sulfonados sea excesivo, se puede optar por: (i) cargar ionómeros sulfonados con un material inorgánico (material compuesto) que presente alta conductividad protónica [21,11] o (ii) sintetizar copolímeros multibloque alternando bloques de naturaleza hidrófoba e hidrofílica [22]. La opción idónea sería la síntesis de bloques conductores utilizando monómeros iónicos. Sin embargo, estos

monómeros no son comerciales y se requiere una elevada pureza de los mismos para que la reacción pueda llevarse a cabo. Este condicionante supone que, para reproducir el proceso a gran escala, se requeriría una gran inversión económica. Los ionómeros basados en estructuras aril éter sulfona se pueden obtener mediante una policondensación de un monómero ácido o mediante la sulfonación de un polímero que contiene unidades de repetición arilo. La preparación de monómeros iónicos previa a la policondensación permite predecir y controlar perfectamente el grado de sulfonación (GS). No obstante, la obtención de un policondensado puro compuesto de monómeros iónicos y otros monómeros es complicado, especialmente a escala industrial. Sin embargo, la síntesis de ionómeros mediante post-sulfonación es más fácil desde el punto de vista sintético y tendría una ventaja adicional ya que se reducirían los costes de producción que este proceso tendría asociados [23,24]. El grado de sulfonación influye notablemente en las propiedades de las membranas [15,30]. Generalmente, la conductividad protónica de PEMs puede estar favorecida cuando el porcentaje de grupos sulfónicos es elevado [16], pero este tipo de estructuras altamente modificadas pueden presentar una elevada capacidad de absorción de agua que reduce considerablemente su estabilidad dimensional y, en algunos casos, la membrana puede llegar a disolverse parcialmente en agua.

Por tanto, la estrategia que se ha seguido en este capítulo es la síntesis de copolímeros multibloque constituidos por PSU y polifenilsulfona (PPSU) mediante policondensación. Se han empleado monómeros de alta pureza, comerciales y de bajo coste que son utilizados en la producción de polímeros comerciales y cuyas marcas registradas son Udel® y Radel®. Se han seleccionado polímeros PES debido principalmente a que: (i) la reacción de sulfonación de las unidades de PSU y PPSU, no ocasiona problemas como en el caso del polímero PEEK relacionados principalmente con su alta cristalinidad, (ii) no sufren hidrólisis como ocurre en las poliimidas y (iii) tienen una baja transición dúctil-frágil relacionada con su temperatura de transición  $\beta$  ( $T_\beta$ ), que se encuentra en torno a -123 °C. La mejor ruta para obtener copolímeros multibloque policondensados consiste en preparar y aislar bloques para obtener de forma controlada las longitudes de cadena deseadas y elegir el tipo de monómero que debe situarse en los extremos para obtener así oligómeros con funciones adecuadas que permitan un mayor grado de policondensación. Estos oligómeros reaccionan entre sí para obtener el multibloque policondensado. Este proceso que se ha descrito es factible y se obtienen elevados rendimientos a escala de laboratorio pero, sin embargo, resulta costoso y complicado a escala industrial. Por lo tanto, se opta por una síntesis *one-pot two-step* que, a pesar de que ser menos ideal que el método propuesto inicialmente, se puede llevar a cabo a gran escala. En este caso, los ionómeros sulfonados de multibloque se obtienen mediante un proceso sencillo compuesto de una primera síntesis que consta de dos etapas en un único matraz de reacción seguida de la reacción de sulfonación. Este procedimiento experimental tiene varias

ventajas: (i) se reduce el número de etapas de síntesis comparado con la policondensación tradicional, que contiene tres etapas (dos etapas para la síntesis y purificación de los dos oligómeros y una etapa para su policondensación), (ii) permite obtener elevados pesos moleculares usando monómeros comerciales de elevada pureza, y (iii) el rendimiento de la reacción de sulfonación es muy alto. Adicionalmente, este proceso de síntesis permite disminuir el volumen de disolvente utilizado así como el tiempo de reacción global empleado.

## 4.2. Objetivos

El objetivo de este capítulo se centra fundamentalmente en la síntesis y caracterización de membranas de intercambio protónico basadas en copolímeros de bloque de PPSU y PSU (PPSU/PSU) para su aplicación en pilas de combustible de baja temperatura como electrolitos sólidos. Los objetivos parciales que se proponen se describen a continuación:

- I. Síntesis de copolímeros PPSU/PSU mediante reacción de policondensación en *one-pot two-step*. Caracterización estructural de los productos finales y especies involucradas en la síntesis mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN- $^1\text{H}$  y RMN- $^{19}\text{F}$ ) y espectroscopía de infrarrojo (FTIR).
- II. Síntesis de copolímeros con grupos sulfónicos (SPPSU/SPSU). Determinación experimental del grado de sulfonación del copolímero de bloque.
- III. Preparación de membranas de intercambio protónico basadas en los copolímeros SPPSU/SPSU mediante *casting*. Caracterización estructural, térmica, mecánica y electroquímica de las mismas.
- IV. Estudio de las prestaciones de las membranas en monocelda mediante las curvas de polarización para evaluar su viabilidad como electrolitos sólidos poliméricos en las pilas de combustible de baja temperatura.



### 4.3. Procedimiento experimental

#### 4.3.1. Materiales y reactivos

En la síntesis de los copolímeros de bloque se emplearon los siguientes monómeros: 4,4'-difluoro-difenil sulfona (DFDPS), 4,4'-isopropilidendifenol (BPA), 4,4'-dihidroxibifenilo (BP), 4,4'-dihidroxi-difenil sulfona (DHDPS), suministrados por Alfa Aesar y recristalizados en isopropanol antes de su utilización. El carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ ,  $\geq 99,0\%$ ) fue suministrado por Acros Organics. Los disolventes *N,N*-dimetilacetamida (DMAc, 99,0%) y tolueno (99,8%) se utilizaron en la reacción de copolimerización y fueron suministrados por Sigma-Aldrich. Para llevar a cabo la reacción de sulfonación se empleó el reactivo clorosulfonato de trimetilsilano ( $ClSO_3Si(CH_3)_3$ , TMSCS, 99,0%) y 1,2-dicloroetano (DCE, 99,8%) como disolvente, ambos suministrados por Sigma-Aldrich. En la preparación de las membranas se empleó *N,N*-dimetilformamida (DMF,  $\geq 99,8\%$ ) que fue suministrado por Sigma-Aldrich. Finalmente, los disolventes dimetilsulfóxido- $d_6$  (DMSO- $d_6$ , 99,9%) suministrado por Acros Organics, cloroformo- $d$  ( $CDCl_3$ - $d$ , 99,9%) por Sigma-Aldrich y dietilenglicol monometil éter (DGME, 98,0%) por Acros Organics, se utilizaron en la caracterización de las muestras.

#### 4.3.2. Síntesis de membranas de intercambio protónico basadas en el copolímero PPSU/PSU

##### 4.3.2.1. Síntesis del copolímero PPSU/PSU

El copolímero de multibloque se preparó por policondensación mediante un procedimiento de síntesis denominado *one-pot two-step*. En la Figura 4.2 se muestran las etapas que constituyen síntesis del copolímero. En un matraz de tres bocas con Dean-Stark, agitación mecánica y bajo atmósfera inerte de Argón se añadieron 4,00 g (15,7 mmol) de DFDPS, 3,18 g (17,09 mmol) de BP y 7,08 g (51,29 mmol) de  $K_2CO_3$  anhidro. Después, se adicionó DMAc (29 mL) al matraz de reacción para disolver los monómeros y seguidamente el tolueno (15 mL) para la mezcla azeotrópica. El matraz se mantuvo 4 h a 160 °C para deshidratar el sistema y, transcurrido este tiempo, la temperatura se incrementó a 180 °C para eliminar el tolueno. Una vez realizada la destilación, el matraz se mantuvo a 120 °C durante 18 h. Finalizada la reacción, se añadieron al mismo matraz, 2,91 g (12,74 mmol) de BPA previamente disueltos en 7 mL de DMAc, 5,28 g (38,24 mmol) de  $K_2CO_3$  anhidro y 13 mL de tolueno. La mezcla azeotrópica se realizó una segunda vez y, antes de destilar el tolueno, se adicionaron al matraz 3,58 g (14,11 mmol) de DFDPS disueltos en 19 mL de DMAc. La



disolución se mantuvo a 120 °C durante 18 h más hasta que se observó un cambio brusco en la viscosidad. El copolímero se precipitó en una disolución de ácido clorhídrico (HCl, 1 M) y se lavó con agua destilada. Finalmente, se secó a vacío a 60 °C durante 48 h.

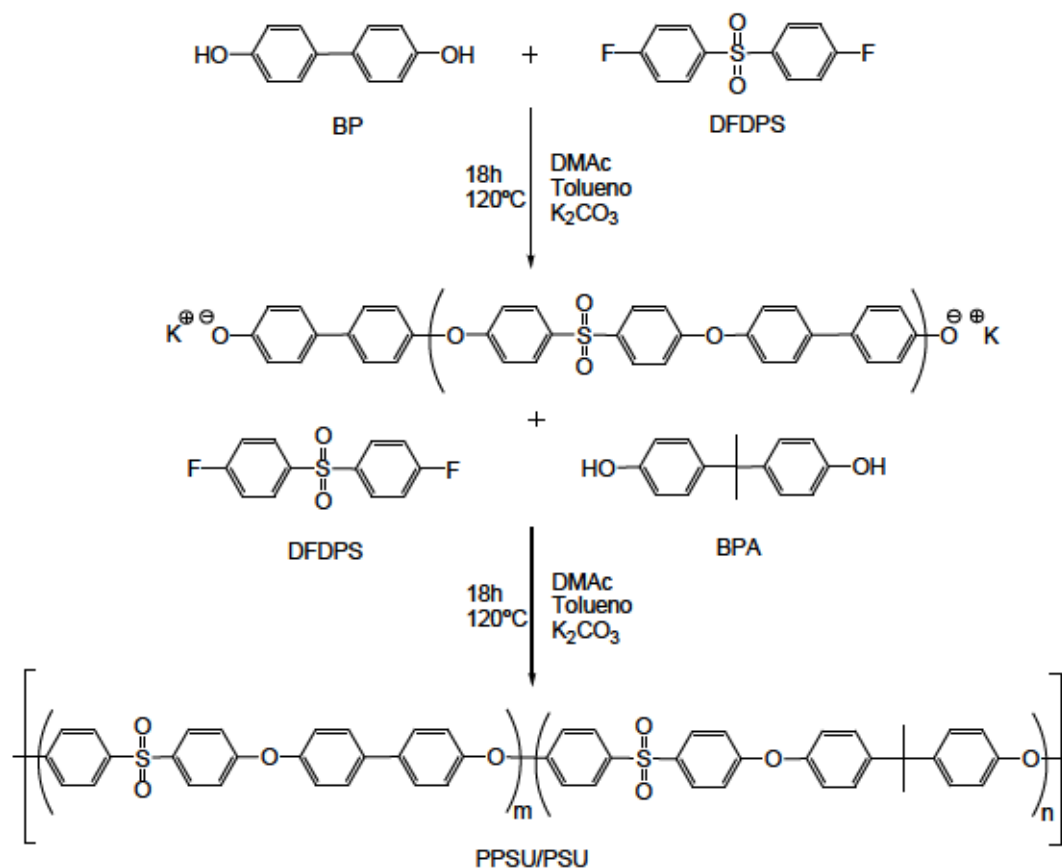


Figura 4.2. Esquema de síntesis del copolímero PPSU/PSU.

#### 4.3.2.2. Sulfonación del copolímero PPSU/PSU

La reacción de sulfonación del copolímero PPSU/PSU se realizó siguiendo el procedimiento descrito con anterioridad por Chao *et al.* [26] modificado levemente. La reacción se llevó a cabo en condiciones anhidras en un matraz de tres bocas con Dean-Stark bajo atmósfera inerte de Argón y agitación magnética. El flujo de Argón en este caso se aumentó para prevenir la rotura de las cadenas debido a la formación de HCl residual. Como se muestra en la Figura 4.3, 5,00 g de copolímero fueron disueltos en 50 mL de DCE a temperatura ambiente y, una vez que el copolímero PPSU/PSU se disolvió completamente, la temperatura se incrementó (hasta un valor de 90 °C) para eliminar el agua mediante destilación azeotrópica (20 mL) como en la etapa anterior. Después, se disminuyó la temperatura, de nuevo, hasta temperatura ambiente y se añadió gota a gota el agente

sulfonante (TMSCS) diluido anteriormente en DCE seco. Para obtener diferentes GS se variaron los volúmenes de TMSCS en un rango desde 5,23 mL a 20,89 mL. La reacción se dejó 24 h. Una vez transcurrido este tiempo, el copolímero sulfonado (SPPSU/SPSU) se precipitó en una disolución de NaOH 0,1 M, se filtró y se lavó con agua destilada hasta llegar a pH neutro y, finalmente, se secó a vacío a 60 °C durante 24 h.

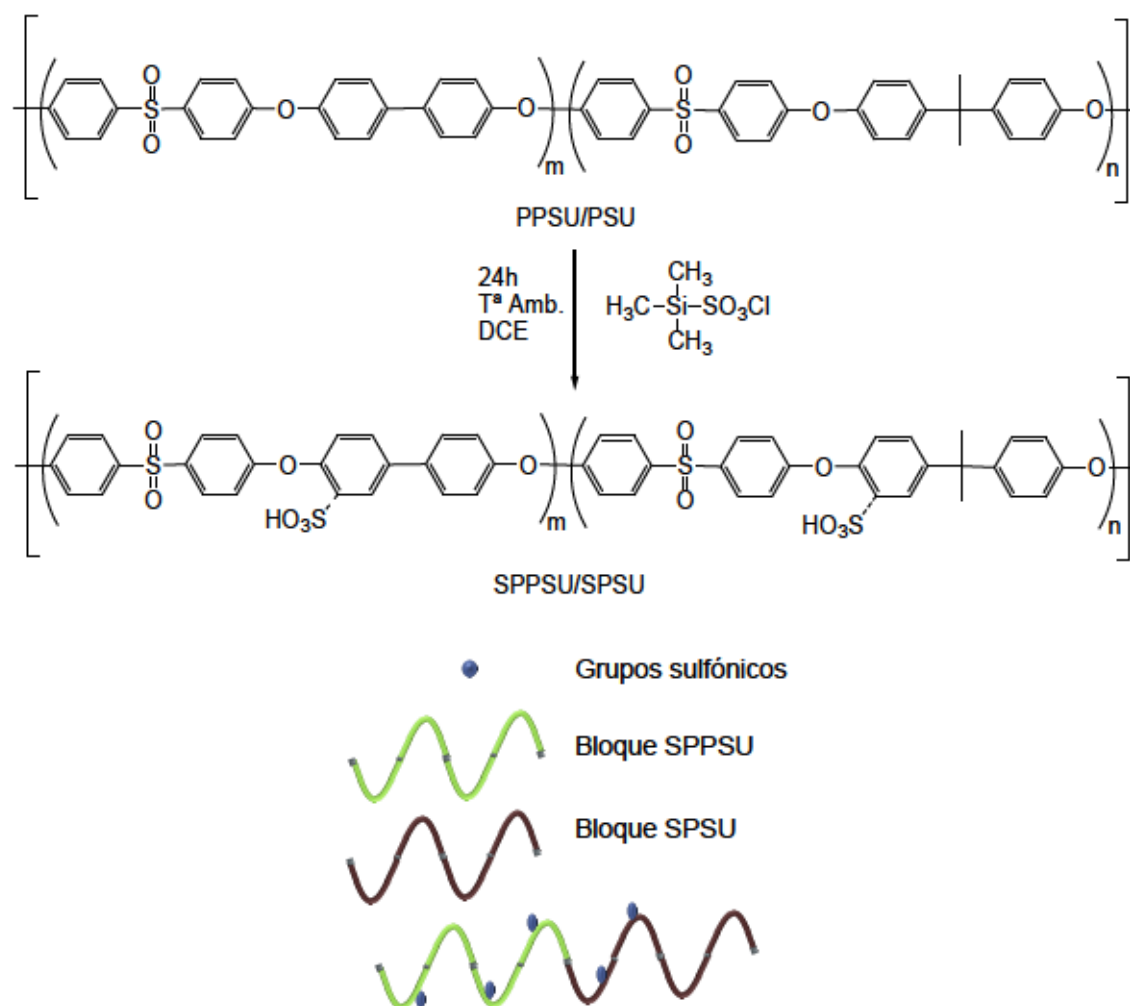


Figura 4.3. Reacción de sulfonación del copolímero PPSU/PSU.

A lo largo de este capítulo el copolímero inicial PPSU/PSU se abreviará como PES y el copolímero sulfonado (SPPSU/SPSU) como SPES. El número de muestras de SPES sintetizadas se denominan en función de la cantidad de agente sulfonante añadido. De este modo, en la Tabla 4.1 se muestran las relaciones molares unidad PSU:TMSCS utilizadas en la síntesis.

**Tabla 4.1.** Relaciones molares unidad PSU:TMSCS utilizadas en la reacción de sulfonación de los copolímeros

Membrana	Unidad PSU:TMSCS
SPES 1	1:3
SPES 2	1:6
SPES 3	1:9

Además, se sintetizó un copolímero sulfonado con una relación molar Unidad PSU:TMSCS, 1:12, con mayor cantidad de agente sulfonante. El grado de sulfonación obtenido fue menor que el esperado ya que no era acorde con la cantidad de agente sulfonante utilizado. Esto podría ser debido a la rotura de las cadenas como consecuencia del exceso de TMSCS. Por lo que se descartó y su caracterización no se ha incluido en este capítulo de la memoria.

#### 4.3.2.3. Preparación de las membranas

Las membranas se obtuvieron mediante *casting*, es decir, un procedimiento por el cual el copolímero disuelto en un disolvente orgánico se somete a un programa de temperatura para evaporar el disolvente y obtener así la membrana (Figura 4.4). Para ello, el copolímero SPES se disolvió en DMF al 5 % en peso. En estas condiciones, como la concentración no es muy alta, se favorece la solubilidad del polímero y la homogeneidad de la mezcla final. Una vez disuelto el sólido, la solución se trasvasó a una placa Petri de vidrio y se secó a vacío siguiendo una rampa de temperaturas entre 30 y 80 °C durante 48 h. Las membranas obtenidas en la forma Na<sup>+</sup> se sumergieron en una disolución HCl 1 M a 60 °C durante 24 h para intercambiar los iones Na<sup>+</sup> por iones H<sup>+</sup> y así obtener las membranas en la forma ácida. Finalmente, el espesor de las membranas obtenidas osciló entre 50 y 75 μm.

**Figura 4.4.** Imagen de una de las membranas SPES preparadas.



## 4.4. Resultados y discusión

Las membranas de intercambio protónico preparadas a partir de copolímeros multibloque PPSU/PSU sintetizadas en este trabajo se caracterizaron estructural, química, térmica, mecánica y electroquímicamente con el fin de conocer su viabilidad como electrolitos sólidos en pilas de combustible. A continuación se exponen con detalle los resultados más significativos obtenidos.

### 4.4.1. Síntesis de membranas de intercambio protónico de copolímeros multibloque PPSU/PSU: caracterización estructural

El copolímero multibloque PPSU/PSU se obtuvo mediante policondensación por un proceso de síntesis no convencional denominado *one-pot two-step* (Figura 4.2). Para obtener una relación 50:50 de ambos bloques en el copolímero final, con un peso molecular de cada bloque de  $5000 \text{ g mol}^{-1}$ , se controla la relación molar entre los monómeros BPA:DFDPS y BP:DFDPS en función del bloque que se prepara. En la primera etapa, el bloque PPSU de  $5000 \text{ g mol}^{-1}$  se obtuvo colocando en ambos extremos unidades fenato mediante la reacción entre DFDPS y BP en una relación estequiométrica en la cual el BP se añadía en un exceso de alrededor del 11%. El seguimiento de la reacción se realizó mediante RMN- $^{19}\text{F}$ , ya que, una vez que la reacción ha finalizado, las señales de los F<sup>-</sup> terminales desaparecen. En la segunda etapa, el bloque PSU de  $5000 \text{ g mol}^{-1}$  se sintetizó adicionando BPA y DFDPS a la disolución del bloque PPSU. La síntesis se llevó a cabo en este orden debido a la mayor estabilidad que presenta la unidad PPSU frente a PSU. En la Figura 4.5 se muestra el espectro de RMN- $^1\text{H}$  completo obtenido para el copolímero inicial PES. La complejidad del espectro, especialmente en el intervalo de desplazamiento asociado a los protones aromáticos, es evidente. No obstante, los picos están muy definidos ya que la solubilidad del copolímero es elevada y se disuelve completamente en  $\text{CDCl}_3\text{-d}$ .



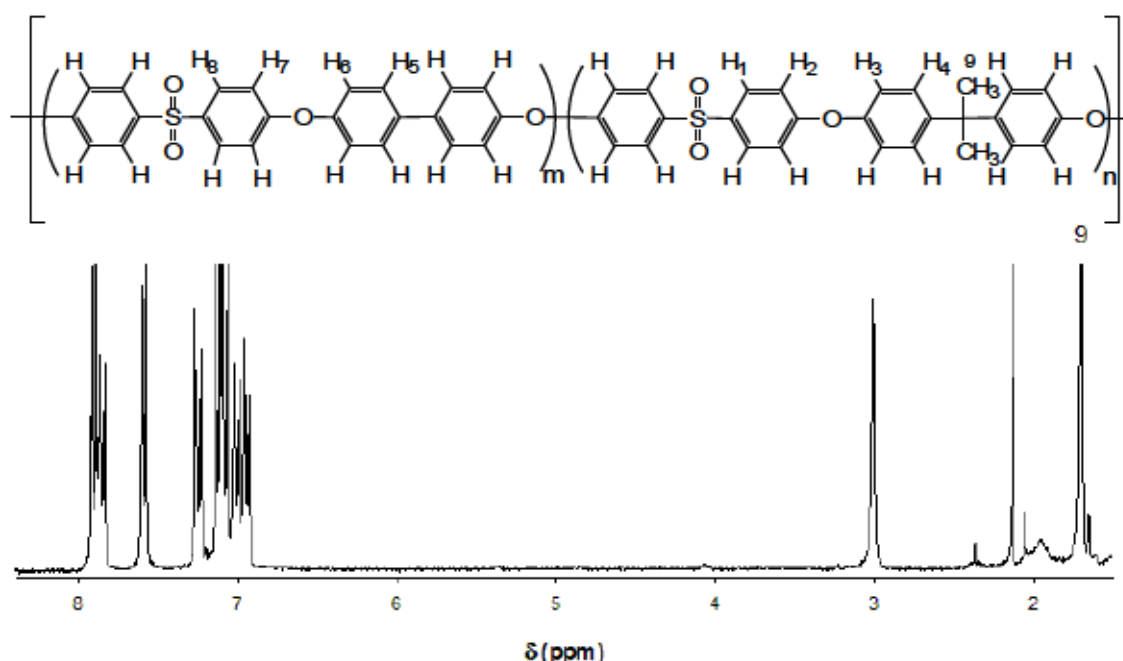


Figura 4.5. Espectro completo de RMN- $^1\text{H}$  de PPSU/PSU (disolvente:  $\text{CDCl}_3\text{-d}$ ).

La estructura química del copolímero PES se elucidó mediante RMN- $^1\text{H}$ . En la Figura 4.6 se muestra el espectro ampliado en el rango de desplazamiento químico ( $\delta$ ) correspondiente a los protones aromáticos. Concretamente, en el espectro aparecen las señales características de ambos bloques en el intervalo de desplazamiento químico comprendido entre 6,80 y 8,00 ppm ( $H_1, H_2, H_3$ , y  $H_4$  en el bloque PSU y  $H_5, H_6, H_7$ , y  $H_8$  en el bloque PPSU) [25]. El número de unidades de cada bloque para PPSU y PSU son  $m = 12,5$  y  $n = 11,3$ , respectivamente. Por lo que la relación molar PPSU/PSU corresponde aproximadamente al valor esperado, es decir,  $m/n = 1,1$ .

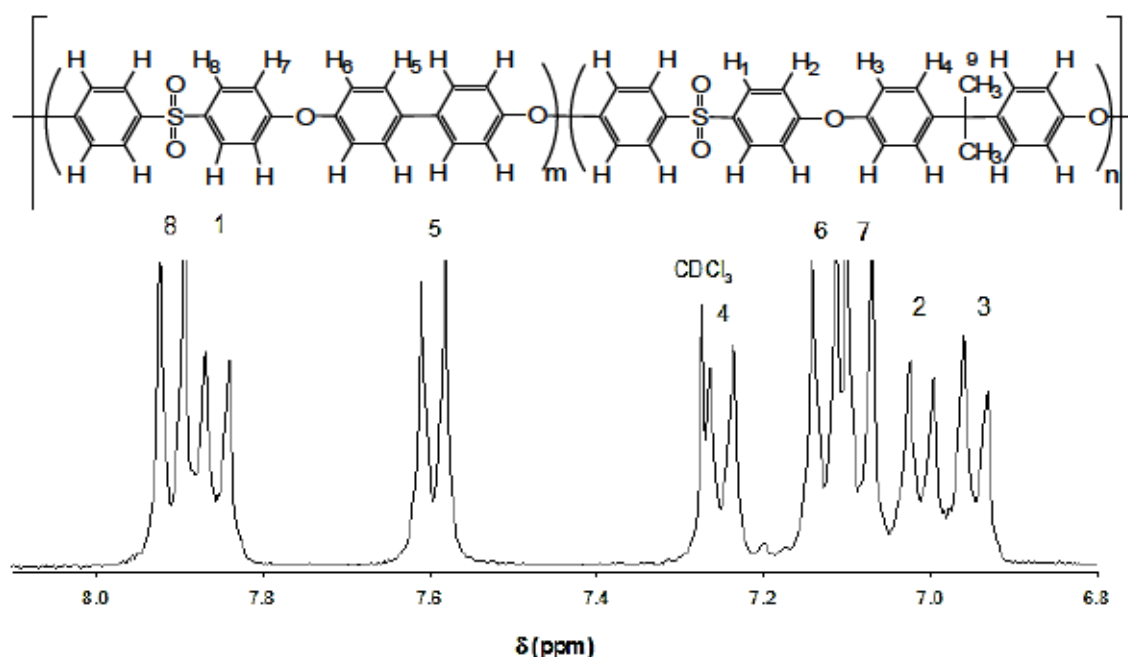


Figura 4.6. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del copolímero PPSU/PSU en el intervalo de desplazamiento químico correspondiente a los protones aromáticos (disolvente:  $\text{CDCl}_3$ -d).

La reacción de sulfonación del copolímero PPSU/PSU se llevó a cabo mediante la reacción de sustitución electrofílica aromática que tiene lugar entre el copolímero de bloque y el agente sulfonante. Existen varios agentes sulfonantes utilizados para llevar a cabo la reacción de sulfonación de polímeros aromáticos [16]. Sin embargo, excepto para el PEEK que requiere ácido sulfúrico tanto como disolvente como reactivo para su sulfonación [3,27], el reactivo más común como agente sulfonante es el  $\text{ClSO}_3\text{H}$ . Este superácido es altamente reactivo aunque presenta ciertas desventajas. La principal desventaja es que favorece la rotura de las cadenas de polímero debido a su alta reactividad y, como consecuencia de ello, disminuye drásticamente la viscosidad intrínseca del PES sulfonado [12]. Por ello, se utilizó TMSO $_3$  como agente sulfonante, que es un reactivo más suave. Para evitar la rotura de las cadenas es necesario que, durante la reacción de sulfonación, se mantenga un flujo de gas inerte como el Ar [25]. Una vez que la reacción ha finalizado, la precipitación del polímero en la forma ácida no es sencilla [28]. Por eso se precipita en una disolución de NaOH, para obtener así el polímero en la forma de  $\text{Na}^+$ .

Para conocer qué posiciones del copolímero son susceptibles (en una primera aproximación) de ser modificadas, es necesario conocer los efectos electrónicos que pueden condicionar la reactividad de cada bloque. Por un lado el efecto mesomérico ( $M$ ), que es el efecto de los sustituyentes para atraer ( $-M$ ) o liberar electrones ( $+M$ ) y, formar así diferentes estructuras

resonantes. Por otro lado, el efecto inductivo que depende de la electronegatividad de los átomos. Los sustituyentes donadores de electrones (+I, +M, o ambos) son activantes y favorecen las reacciones de sustitución electrofílica aromática. El BPA del bloque PSU tiene dos grupos donadores de electrones: el grupo éter (-I, +M) y el grupo isopropilideno (+I). Este último contribuye con un efecto cada vez menor desde la posición orto- hasta la posición meta-. Aun así, sigue actuando como grupo donante mientras que el efecto de resonancia donante del éter supera su efecto de extracción de electrones en la posición orto-. De esta manera, ambos grupos orientan la sustitución electrofílica a la posición orto- del BPA, mientras que el éter en el BP es el único grupo donador de electrones. Para verificar que los grupos sulfónicos del copolímero sulfonado se sitúan preferiblemente en posición orto- con respecto al carbono unido al oxígeno de la función éter, se llevó a cabo un análisis estructural mediante RMN-<sup>1</sup>H. El grado de sulfonación del copolímero sulfonado se determinó a través del parámetro IEC, que es un indicativo de la cantidad de grupos iónicos intercambiables en el polímero y mediante RMN-<sup>1</sup>H.

Los espectros RMN-<sup>1</sup>H de los copolímeros sulfonados se muestran en la Figura 4.7. Se observa claramente que los picos están peor definidos que en el caso del copolímero inicial. El pico asociado a los hidrógenos del carbono en posición *a* con respecto al carbono que contiene al grupo sulfónico sufre un desplazamiento en los dos bloques, PSU y PPSU. En el segmento de PSU, este pico se desplaza desde 7,25 a 7,69 ppm ( $H_{4''}$ ), mientras que en el caso de la unidad PPSU, el pico se desplaza desde 7,06 ppm a 8,06 ppm ( $H_{5''}$ ). Desafortunadamente, en el rango comprendido entre 7,60 y 7,80 ppm el pico  $H_{4''}$  se solapa con los picos  $H_5$  y  $H_{5'}$  de bloque PPSU. Por lo que mediante el análisis de RMN-<sup>1</sup>H no es posible determinar de forma precisa el GS de los bloques PSU. Sin embargo, el pico a  $\delta = 8,06$  ppm ( $H_{5''}$ ) asociado a los protones del carbono adyacente al carbono que contiene al grupo sulfónico de la unidad PPSU se encuentra bien definido, tanto en el SPES 1 como en el SPES 2 (Figura 4.7). Al comparar los espectros obtenidos para los copolímeros sulfonados SPES 1 y SPES 2, la intensidad de la señal aumenta significativamente cuando la cantidad de agente sulfonante utilizada es mayor.

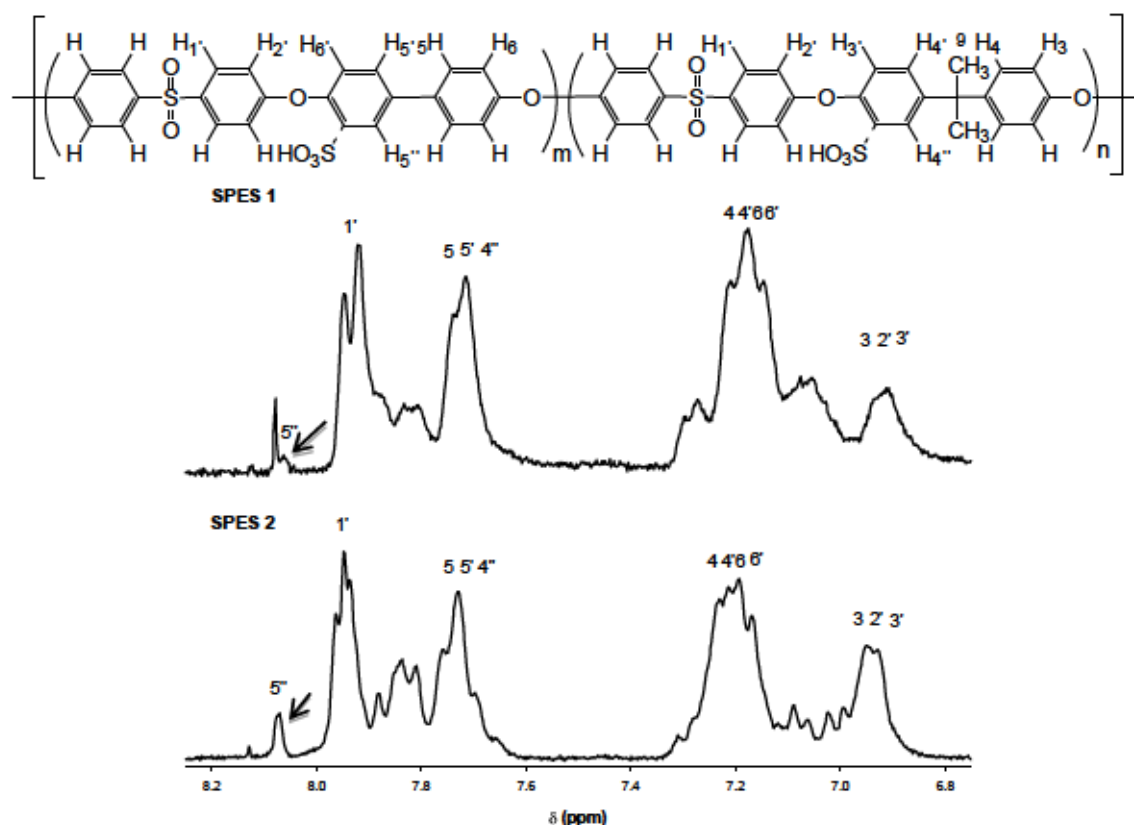


Figura 4.7. Espectros de RMN- $^1\text{H}$  de los copolímeros SPES 1 y 2 en el intervalo de desplazamiento químico correspondiente a los protones aromáticos (disolvente: DMSO- $d_6$ ).

El GS del bloque PPSU se calculó según la Ecuación 4.1. En esta ecuación se tienen en cuenta las integrales de las señales a  $\delta = 8,06$  ppm ( $A(H_{5''})$ ) y a  $1,70$  ppm ( $A(H_9)$ ) que se relacionan con el pico  $H_{5''}$  del bloque PPSU y el del grupo isopropilideno ( $H_9$ ) (Figura 4.5) del bloque PSU, respectivamente. De nuevo, el valor 1,1 se corresponde a la relación molar PPSU/PSU ( $m/n = 1,1$ ).

$$GS_{PPSU} = \frac{6A(H_{5''})}{(A(H_9) \cdot 1,1)} \quad (4.1)$$

En la Figura 4.8 se recogen los espectros de FTIR en el intervalo comprendido entre  $1040$  y  $1000$   $\text{cm}^{-1}$  para el copolímero inicial PES y los copolímeros SPES en forma de membrana. En la membrana de PES aparece una única señal a  $1014$   $\text{cm}^{-1}$ , asociada a la tensión simétrica de las unidades difeniléter, mientras que en el caso de las membranas SPES, aparecen dos bandas. Una de ellas es la que se observaba para PES y la segunda señal, alrededor de  $1028$   $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración de tensión de los grupos sulfónicos unidos covalentemente al polímero [29]. Al comparar los espectros de los copolímeros sulfonados con bajo (SPES 1) y elevado porcentaje de grupos



sulfónicos (SPES 2 y 3) se observa que la intensidad de la banda a  $1028\text{ cm}^{-1}$ , aumenta considerablemente. Estos resultados son acordes con lo observado mediante el análisis de RMN- $^1\text{H}$  (Figura 4.7) y los valores de IEC recogidos en la Tabla 4.2 para estas muestras.

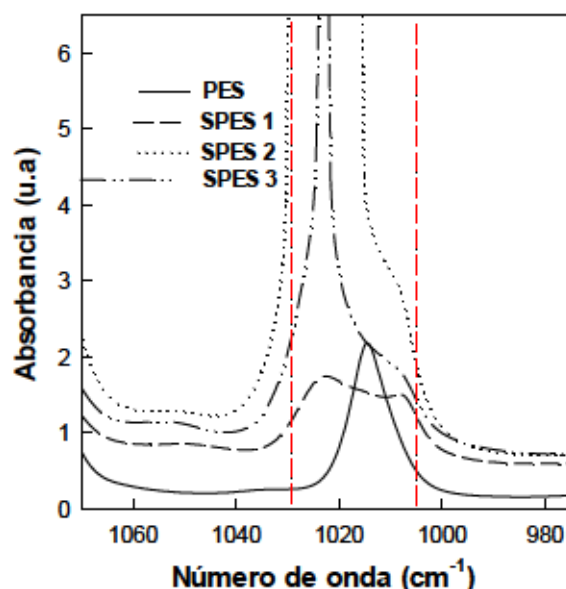


Figura 4.8. Espectro FTIR de las membranas PES, SPES 1, 2 y 3.

#### 4.4.2. Capacidad de intercambio iónico (IEC) de las membranas: determinación del grado de sulfonación

El valor del GS para el bloque de PSU no se pudo obtener a partir del espectro de RMN- $^1\text{H}$  debido, principalmente, al solapamiento de los picos (Figura 4.7), por esa razón se determinó a partir de los valores de IEC según la Ecuación 4.2. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.2. En este caso no se tuvo en cuenta el GS de los bloques PPSU. El IEC fue medido mediante dos procedimientos diferentes descritos en el Capítulo 3 (sección 3.2.5). En el primero de ellos se llevaba a cabo la determinación mediante volumetría ácido-base estándar, mientras que en el segundo, la volumetría de las membranas de SPES se realizaba en medio orgánico.



Tabla 4.2. Valores de IEC,  $GS_{PSU}$  y  $GS_{PPSU}$  de los copolímeros SPES

Membrana	IEC <sup>a</sup> (meq. H <sup>+</sup> g <sup>-1</sup> )	IEC <sup>b</sup> (meq. H <sup>+</sup> g <sup>-1</sup> )	IEC <sub>promedio</sub> (meq. H <sup>+</sup> g <sup>-1</sup> )	$GS_{PSU}$	$GS_{PPSU}$
SPES 1	1,01	0,94	0,97	0,75	0,18
SPES 2	1,48	1,44	1,46	0,81	0,61
SPES 3	1,58	1,65	1,62	0,76	0,82

<sup>a</sup> Volumetría ácido-base estándar; <sup>b</sup> Volumetría en disolvente orgánico.

Los valores de IEC obtenidos en ambos métodos fueron muy similares entre sí. El IEC varía desde 1,01 (SPES 1) a 1,58 meq H<sup>+</sup> g<sup>-1</sup> (SPES 3) utilizando la volumetría estándar y el IEC varía desde 0,94 a 1,65 meq H<sup>+</sup> g<sup>-1</sup> utilizando la volumetría del ionómero en solución orgánica. Estos resultados son análogos a los valores publicados para copolímeros basados en PEEK-b-PES sulfonados los cuales varían entre 1,01 y 1,03 meq H<sup>+</sup> g<sup>-1</sup> [20].

El GS está directamente relacionado con el valor del IEC. Así, el GS de los bloques PSU ( $GS_{PSU}$ ) puede determinarse a partir del valor de IEC y del grado de sulfonación de la unidad PPSU obtenido del análisis de RMN-<sup>1</sup>H según la Ecuación 4.2:

$$GS_{PSU} = \frac{((10000 + GS_{PPSU} \cdot 80) \cdot IEC - (GS_{PPSU} \cdot m) \cdot 1000)}{((1000 - 80 \cdot IEC) \cdot n)} \quad (4.2)$$

donde 10000 g mol<sup>-1</sup> es el peso molecular promedio del copolímero multibloque, 80 g mol<sup>-1</sup> es el peso molecular de los grupos sulfónicos y  $m = 12,5$  y  $n = 11,3$  representan el número de bloques de PPSU y PSU, respectivamente.

Según los resultados obtenidos, tanto el bloque PSU como el bloque PPSU se sulfonan, aunque en diferente proporción. Así, inicialmente la reacción de sulfonación tiene lugar preferentemente en el segmento PSU (SPES 1) hasta que se alcanza el punto en el cual la reacción deja de ser regioselectiva. A partir de este punto las unidades PPSU comienzan a reaccionar con el TMSCS. Es necesario tener en cuenta que el exceso de TMSCS utilizado en la reacción hace que ambos bloques terminen siendo susceptibles a la modificación.

La regioselectividad puede dejar de existir por la presencia del grupo sulfonato de trimetilsililo (cada dos unidades estructurales). Este grupo ejerce un efecto atrayente de electrones, es

decir, actúa como desactivante frente a la sustitución electrofílica aromática y balancea el efecto donador inductivo por parte del isopropilideno en las unidades PSU. Esto puede atribuirse a la constante dieléctrica de TMSCS que provoca un aumento general de la polaridad, favoreciendo y equilibrando la sulfonación en ambos bloques, tal y como ocurre en el caso de SPES 3 [15].

#### 4.4.3. Caracterización del peso molecular y distribución de pesos moleculares

La cromatografía de exclusión por tamaños (SEC) es una técnica importante para la caracterización de la distribución de los pesos moleculares y la pureza de los copolímeros puesto que, mediante este análisis, es posible saber si la reacción de policondensación se ha llevado a cabo con éxito o si, por el contrario, el rendimiento de la reacción ha sido bajo.

Para determinar los pesos moleculares y su distribución se utilizaron dos tipos de medidas que permitiesen ofrecer una interpretación más amplia de los resultados. En primer lugar, se determinó la distribución de pesos moleculares equivalentes a poliestireno. Sin embargo, esta determinación no tiene en cuenta el hecho de que los volúmenes hidrodinámicos de los bloques PPSU/PSU de las cadenas principales y el poliestireno no son iguales además de la variación de los volúmenes hidrodinámicos que tiene lugar entre los bloques no iónicos e ionómeros. En el segundo tipo de medida, al incluir un detector de dispersión de luz en línea (SEC-MALLS) se obtuvieron las distribuciones de pesos moleculares reales sin necesidad de realizar una calibración. De esta manera, con ambas medidas se obtiene una visión más fiable de los resultados [30].

En la Figura 4.9 se muestra, a modo de ejemplo, el cromatograma obtenido para el copolímero sulfonado SPES 3. La distribución de pesos moleculares y el índice de polidispersidad o  $I_p$  ( $M_w/M_n$ ) determinados por SEC y SEC-MALLS del PES y de los copolímeros sulfonados SPES 1, 2 y 3 se muestran en la Tabla 4.3. Cabe destacar la proximidad de los valores de  $I_p$  obtenidos por ambos métodos. Esto puede ser debido a la heterogeneidad del copolímero en solución, es decir, la presencia de agregados de elevado peso molecular. La detección por dispersión de luz (LS, por sus siglas en inglés *Light Scattering*) es sensible a los agregados de elevado peso molecular, los cuales incrementan los parámetros de peso molecular promedio ( $M_w$ ) y el  $I_p$ . Si se compara la curva LS y la curva del índice de refracción (que mide la cantidad de polímero), se observa una discrepancia, lo que confirma la presencia de agregados (Figura 4.9). Estos agregados se atribuyen a las cadenas finales con extremos formados por unidades fenol que forman entre sí enlaces de hidrógeno entre estas cadenas. Sin embargo, a pesar de que la estructura de los copolímeros multibloque dificulta una

evaluación precisa de su distribución de peso molecular, mediante el análisis con las técnicas SEC y SEC-MALLS, se pudieron determinar los valores de  $M_n$  que, aunque se encuentran ligeramente influidos por la presencia de agregados, son bastante precisos.

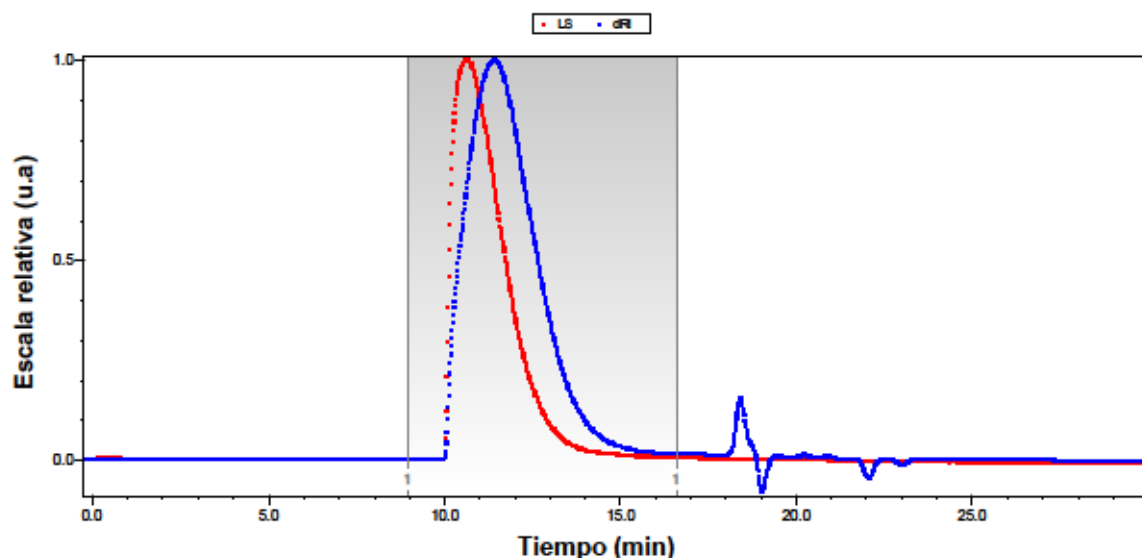


Figura 4.9. Cromatograma de SPES 3 con las curvas obtenidas por SEC (línea azul) y SEC-MALLS (línea roja).

Para el copolímero mutibloque inicial sin sulfonar, la técnica SEC-MALLS proporciona pesos moleculares más altos que SEC. Esta diferencia se observa también en PSU-3500 sulfonada ( $GS = 0,58$ ) con un peso molecular promedio ( $M_n$ ) entre 19900 y 38000  $\text{g mol}^{-1}$ . Además, los valores de  $M_n$  obtenidos para los copolímeros multibloque son, como mínimo, cuatro veces más altos que los obtenidos para PSU-3500 [25].

Los pesos moleculares de los copolímeros sulfonados son ligeramente más bajos que el obtenido para el copolímero sin sulfonar (Tabla 4.3). Aunque no se pueden descartar posibles roturas de la cadena del polímero, sí que se ha podido reducir este efecto, mediante el ajuste de las condiciones experimentales. Así, al utilizar un flujo lo suficientemente elevado de gas inerte de Argón durante la reacción de sulfonación se elimina el HCl, que es un subproducto generado durante la reacción que provoca la rotura de cadenas. No obstante, la muestra SPES 1, parece haber sufrido degradación durante la reacción de sulfonación. Sin embargo, las muestras analizadas presentan valores de  $M_n$  que son de dos (SPES 1) a tres (SPES 2 y 3) veces más altos que los mejores valores obtenidos para PSU-3500. La baja presencia de oligómeros se puede deducir de las

curvas SEC. Esto supone un valor añadido indiscutible, ya que los oligómeros de ácido sulfónico pueden llegar a disolverse progresivamente durante los ciclos en PEMFC además de dificultar la homogeneidad de la membrana así como su vida útil.

**Tabla 4.3.** Pesos moleculares promedio en número ( $M_n$ ) y en peso ( $M_w$ ) de PPSU/PSU y SPPSU/SPSU e índices de polidispersidad ( $I_p$ )

Copolímero	$M_n^a$	$M_n^b$	$M_w^a$	$M_w^b$	$I_p^a$	$I_p^b$
	$\cdot 10^3(\text{g mol}^{-1})$	$\cdot 10^3(\text{g mol}^{-1})$	$\cdot 10^3(\text{g mol}^{-1})$	$\cdot 10^3(\text{g mol}^{-1})$		
PES	177	121	528	329	2,9	2,7
SPES 1	61	94	117	221	1,9	2,3
SPES 2	115	136	279	339	2,4	2,4
SPES 3	118	85	165	210	1,4	2,4

<sup>a</sup> Real; <sup>b</sup> Calculado con equivalentes de poliestireno como referencia.

#### 4.4.4. Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM)

La morfología de las membranas se analizó mediante microscopía electrónica de barrido. Mediante esta técnica se puede evaluar la separación de fases entre microestructuras hidrófobas e hidrofílicas [31] que ejercen una influencia notable en las propiedades mecánicas y electroquímicas de la membrana. En la Figura 4.10 se muestra, a modo de ejemplo, la micrografía de la membrana SPES 2. Su estructura es bastante homogénea y compacta, con ausencia de poros y grietas. El resto de membranas presentaban una estructura similar.



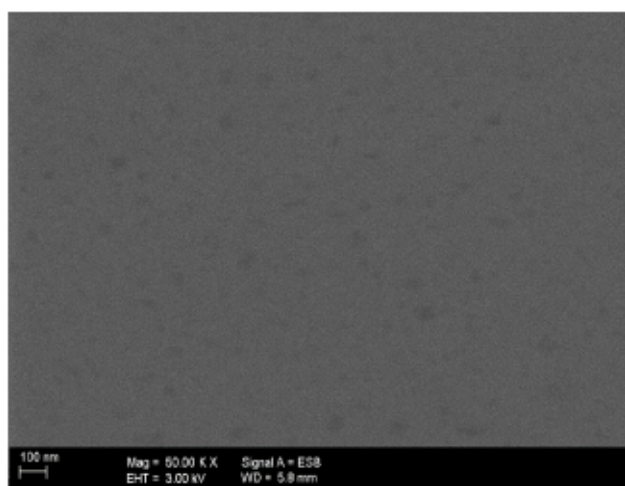


Figura 4.10. Micrografía electrónica de barrido de SPES 2 a 50000x.

En la micrografía de las membranas sulfonadas no se observa una separación de fases clara entre los bloques PPSU y PSU. Esto puede atribuirse a la similitud estructural de los dos bloques unido al hecho de que en ambos hay grupos sulfónicos que, aunque están en diferente proporción (véase Tabla 4.2) no modifican lo suficiente la hidrofobicidad de los segmentos para poderse observar mediante SEM.

#### 4.4.5. Propiedades térmicas: análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Mediante el análisis termogravimétrico se estudió la estabilidad térmica de las membranas. En la Figura 4.11 se muestran los termogramas del copolímero PPSU/PSU y de las membranas sulfonadas. En el copolímero sin sulfonar se observa una caída principal entre 400 y 500 °C que se asocia con la descomposición de las cadenas poliméricas, mientras que en las membranas sulfonadas se observan tres pérdidas de peso bien definidas. La primera caída (por debajo de 150 °C) se atribuye a la evaporación del agua. La segunda pérdida de peso entre 200 y 400 °C se asocia a la pérdida del grupo sulfónico ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ). Finalmente, la tercera pérdida de peso en torno a 500 °C se atribuye a la descomposición del esqueleto polimérico. La temperatura de descomposición de los grupos sulfónicos (con valores de  $T_{\text{OD}}$  (temperatura de inicio de la descomposición) y  $T_{\text{FD}}$  (temperatura a la que la velocidad de descomposición es máxima) mayores de 240 y 260 °C, respectivamente, véase Tabla 4.4) es similar a los valores publicados para SPSU y copolímeros sulfonados parcialmente fluorados con PES [16,10]. A medida que aumenta el GS, el inicio de cada pérdida de peso ( $T_{\text{OD}}$ )



tiene lugar a una temperatura más baja, lo que puede indicar que al aumentar el número de grupos sulfónicos hay una modificación del entorno químico de estos grupos que hace que la descomposición térmica varíe. Si comparamos los resultados obtenidos con el comportamiento observado en otras PEMs basadas en copolímeros de bloque, por ejemplo, aril éter sulfonas muestran valores de  $T_{d5\%}$  (temperatura a la que se produce una pérdida de peso del 5%) por encima de 310 °C al ser analizado en condiciones experimentales similares [32].

Para determinar la durabilidad térmica de las membranas se realizó el análisis termogravimétrico bajo condiciones isotérmicas a 100 °C durante 12 horas. La pérdida de peso para las membranas sulfonadas oscilaba entre 1,3 y 2,8% (Tabla 4.4). Estos valores son muy similares a los observados en la primera caída de la curva cinética (Figura 4.11) por lo que puede atribuirse al agua retenida en los copolímeros.

Las transiciones térmicas de los copolímeros sulfonados se analizaron mediante DSC. En las membranas SPES sólo se observa una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) que, aunque apenas varía, se aprecia un ligero aumento desde 184 en SPSU 1 a 187 °C en SPSU 3, es decir al aumentar el IEC (Tabla 4.4). Esta tendencia puede deberse a un aumento de la rigidez en los anillos modificados con los grupos sulfónicos, los cuales forman enlaces de hidrógeno intermoleculares. Esto provoca un aumento del volumen impidiendo la movilidad en la estructura [29]. Los valores de  $T_g$  se aproximan al de PSU, en torno a 186 °C, determinado en las mismas condiciones [33]. La presencia de una única  $T_g$  indicaría que no existe separación de fases entre ambos bloques. Sin embargo, puede ser que las  $T_g$  de ambos bloques estén muy próximas entre sí y no se puedan diferenciar.

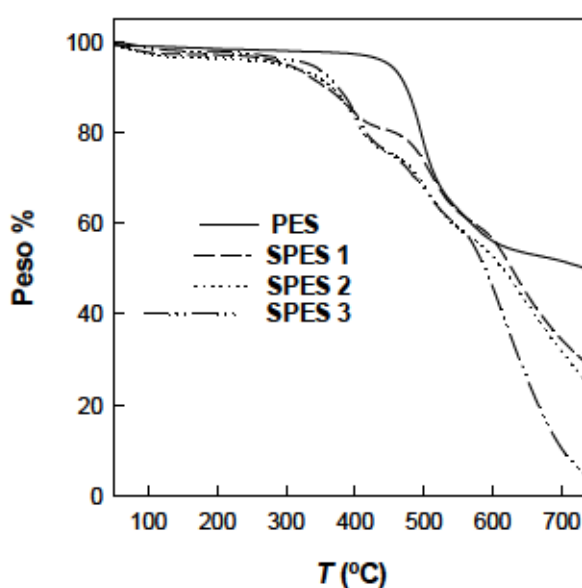


Figura 4.11. Termogramas de PPSU/PSU, SPES 1, 2 y 3 en atmósfera de aire.

Tabla 4.4. Parámetros térmicos de las membranas SPES

Membrana	$T_{OD}^{a,c}$ (°C) <sup>a</sup>	$T_{FD}^{a,c}$ (°C) <sup>a</sup>	$T_{d5\%}$ (°C)	Pérdida de peso <sup>b,c</sup> %	$T_g$ (°C)
SPES 1	245	333	300	1,35	184
SPES 2	241	288	291	2,79	185
SPES 3	240	262	333	2,12	187

<sup>a</sup> Grupos sulfónicos; <sup>b</sup>  $T = 100$  °C y  $t = 12$  h; <sup>c</sup> Atmósfera de aire.

#### 4.4.6. Capacidad de absorción de agua

El control de la capacidad de absorción de agua que presentan las membranas es imprescindible para evaluar no sólo su conducción iónica sino también sus propiedades mecánicas. Un elevado porcentaje de agua retenido en la membrana puede provocar una pérdida de su estabilidad dimensional, sin embargo, es necesario que la membrana se encuentre hidratada para favorecer su conducción protónica. Por tanto, el material debe presentar una moderada capacidad de absorción de agua.

Para conocer la capacidad de absorción de agua de las membranas, se determinó el porcentaje de agua absorbida a dos temperaturas, 30 y 60 °C (Tabla 4.5). Se observa de forma general que, a medida que aumenta el número de grupos sulfónicos, aumenta la cantidad de agua absorbida. Sin embargo, esta tendencia no es tan clara a la temperatura de 60 °C. A 30 °C, los porcentajes de absorción de agua varían desde 5,5 a 23,9% en concordancia con el aumento del IEC desde 0,97 a 1,62 meq  $H^+$   $g^{-1}$ . Por tanto, al aumentar la polaridad del material con la incorporación de grupos aniónicos, como los grupos sulfónicos, disminuye su hidrofobicidad y la capacidad de absorción de agua se ve favorecida [34]. En cambio, a 60 °C no se aprecian diferencias significativas entre SPES 1 y SPES 2 (11,0 y 11,6%, respectivamente) aunque sus valores son superiores a los obtenidos a 30 °C (5,5 y 7,0%). Por tanto, cuando tenemos un porcentaje bajo de grupos sulfónicos (SPES 1 y 2) se observa claramente el efecto de la temperatura pero no es tan evidente el efecto que ejercen los grupos sulfónicos en la capacidad de absorción de agua. Esto podría atribuirse, para ambas temperaturas, al elevado peso molecular de los copolímeros. Sin embargo, en las membranas

con un GS mayor (SPES 3) no sólo se observa el efecto de los grupos sulfónicos sino también el de la temperatura. Así la cantidad de agua absorbida en SPES 3 a 60 °C (31,2%) es mayor que la obtenida en SPES 1 y 2 (11,0 y 11,6%) y significativamente más alta que a 30 °C (23,9%).

Particularmente, una de las ventajas más claras que ofrecen este tipo de copolímeros multibloque es que su capacidad de absorción de agua es notablemente más baja que la que presenta la PSU sulfonada comercial [35]. Esto se debe primordialmente al elevado peso molecular de los copolímeros, a pesar de que ambos bloques estén sulfonados [1].

La PSU sulfonada con valores de IEC similares a los de SPES 1 y 2, alcanzaba porcentajes de absorción de agua de 17,4 y 61,1%, respectivamente [36].

#### 4.4.7. Estudio de las propiedades mecánicas

El comportamiento mecánico de las membranas es esencial puesto que limita su rendimiento y durabilidad en la pila de combustible. Las membranas deben adaptarse a los cambios de humedad relativa y temperatura mientras mantienen su estabilidad dimensional. Como consecuencia, el alto valor de la resistencia a tracción en un amplio rango de temperatura y humedad permiten la formación de ionómeros en membranas delgadas que no presentan fragilidad. Este hecho reduce las pérdidas óhmicas que se relacionan directamente con la resistencia asociada al flujo de iones en el electrolito. Para ello, se han realizado ensayos de tracción y ensayos dinamo-mecánicos en condiciones específicas de humedad y temperatura, similares a las que se alcanzan en el dispositivo final.

##### 4.4.7.1. Resistencia a tracción y deformación a rotura

La cantidad de agua retenida en las membranas condiciona notablemente su comportamiento mecánico [37]. Por esta razón se realizaron ensayos de tensión-deformación en estado húmedo y seco. En estado seco las membranas se encuentran en forma sódica (SPES-Na) y las membranas en estado húmedo están en forma protónica tras haber sido tratadas en una disolución de HCl (SPES-H). Las curvas de tensión-deformación en ambas condiciones se comparan en la Figura 4.12. En general, las membranas secas presentan mayores valores de resistencia a tracción (TS, por sus siglas en inglés *Tensile Strength*) y, por tanto, mayor rigidez que las membranas húmedas. En concreto, la presencia de moléculas de agua ejerce un efecto plastificante



en el caso de SPES-H al interactuar con los grupos sulfónicos (hidrofílicos). Narducci *et al.* atribuyeron al efecto plastificante que ejerce el agua en el polímero, la disminución de las interacciones de van der Waals entre las cadenas del polímero causada por la elevada constante dieléctrica del agua [38]. El efecto plastificante del agua se manifiesta en todas las membranas sulfonadas (Tabla 4.5). El efecto más pronunciado se observa para la membrana SPES 3 (el valor de resistencia a tracción decrece un 36% con respecto al valor de la forma sódica, aproximadamente, debido al elevado porcentaje de agua absorbida). La resistencia a tracción depende también de manera notoria del IEC de la membrana. Así, los valores de resistencia a tracción de las membranas secas aumentan desde 66 a 87 MPa cuando el IEC se incrementa desde 0,97 a 1,62 meq  $\text{H}^+$   $\text{g}^{-1}$ . El aumento de este parámetro puede asociarse con las interacciones existentes entre la matriz polimérica y los grupos sulfónicos [1,20]. Por otra parte, los valores tan elevados de resistencia a tracción obtenidos para los copolímeros de bloque (Tabla 4.5) pueden justificarse con el elevado peso molecular de los mismos. Si se comparan los valores de resistencia a tracción obtenidos para los copolímeros SPES con el valor del Nafion 112 de espesor similar, los copolímeros muestran un valor de resistencia a tracción mayor (Tabla 4.5). Los valores de resistencia a tracción de la membrana húmeda SPES-H son considerablemente mayores que los publicados con anterioridad para membranas basadas en esqueletos poliméricos de naturaleza similar a los copolímeros de bloque. Por ejemplo, el valor de resistencia a tracción de membranas preparadas a partir de polifenil sulfona sulfonada oscilaba alrededor de 13 MPa [39], con SPSU fue de 11 MPa [16] y el alcanzado con copolímeros de PEEK-b-PES sulfonados se encontraba entre 23,8 y 35,4 MPa [20]. Por lo que se obtienen materiales con buenas propiedades mecánicas incluso con elevados de sulfonación.

Las membranas SPES-Na secas presentan baja ductilidad. Así, los valores de deformación a la rotura son menores del 5% para todas las muestras ensayadas (Tabla 4.5). Sin embargo, las membranas húmedas son mucho más dúctiles. Tanto es así que el valor de  $\varepsilon$  para SPES-H 2 es del 57%, mientras que la elevada ductilidad de SPES-H 3 impide incluso obtener un valor real de  $\varepsilon$ . Guo *et al.* [20] obtuvieron valores de  $\varepsilon$  similares para copolímeros sulfonados de PEEK-b-PES que oscilaban entre 20,1 y 51,8%. Sin embargo, estas membranas se sulfonan en las unidades de anisol, y no en la matriz polimérica.

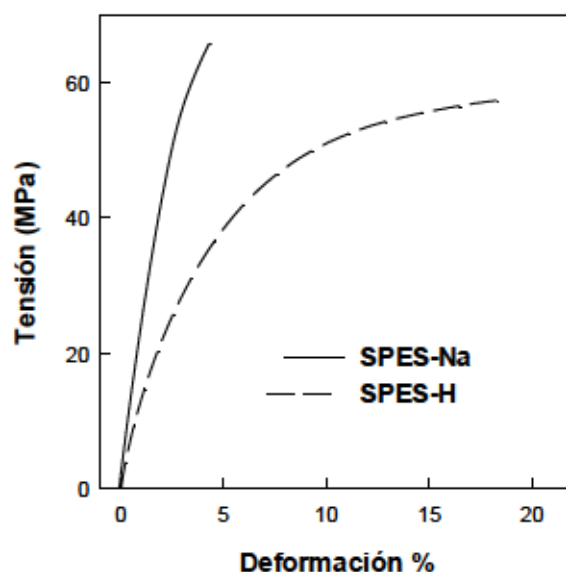


Figura 4.12. Curvas de tensión-deformación para la membrana SPES 1 a 30 °C.

Tabla 4.5. Capacidad de absorción de agua y propiedades mecánicas en estado húmedo y seco para las membranas de SPES; valores de resistencia a tracción (TS) y deformación a la rotura ( $\epsilon$ ), módulo de almacenamiento a 50 °C ( $E'_{50^\circ\text{C}}$ ) y temperatura asociada a la relajación  $\alpha$  ( $T_{\alpha\text{DMTA}}$ )

Membrana	Agua		TS <sup>a</sup>		$\epsilon$ <sup>a</sup>		$E'_{50^\circ\text{C}}$		$T_{\alpha\text{DMTA}}$	
	absorbida		(MPa)		%		(MPa)		(°C)	
	%									
	30°C	60°C	Na <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>
SPES 1	5,5	11,0	66±6,4	55±7,5	5,0±1,5	15,0±7,4	2986	2427	205	219
SPES 2	7,0	11,6	74±12,7	67±9,0	3,5±0,9	57,0±28,2	3210	2414	226	221
SPES 3	23,9	31,2	87±21,9	56±7,6	3,7±0,4	-	5004	3424	230	223
Nafion 112 <sup>b</sup>	-	-	19	-	-	-	-	-	-	-

<sup>a</sup>  $T = 30^\circ\text{C}$ ; <sup>b</sup> Resistencia a tracción de la membrana en forma protónica [40].



#### 4.4.7.2. Análisis dinamo-mecánico

Para evaluar las propiedades termo-mecánicas y los procesos de relajación de las membranas en forma sódica y ácida de SPES (SPES-Na y SPES-H, respectivamente), se analiza la variación del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) y del módulo de pérdida ( $E''$ ) en función de la temperatura. Las medidas se llevaron a cabo en un intervalo amplio de temperatura, alcanzándose valores incluso mayores que los utilizados en la pila, para garantizar así que la membrana presente buena resistencia en el dispositivo final. Como ejemplo se muestran en la Figura 4.13 las curvas de DMA para SPES-Na y SPES-H 1. La caída en el módulo de almacenamiento y el pico del módulo de pérdida están directamente relacionados con el proceso de relajación  $\alpha$  asociado, a su vez, con la  $T_g$  de las muestras analizadas. Para cada membrana, el valor de  $T_g$  se determina con el pico del módulo de pérdida. Estos valores así como el módulo de almacenamiento de cada muestra se recogen en la Tabla 4.5.

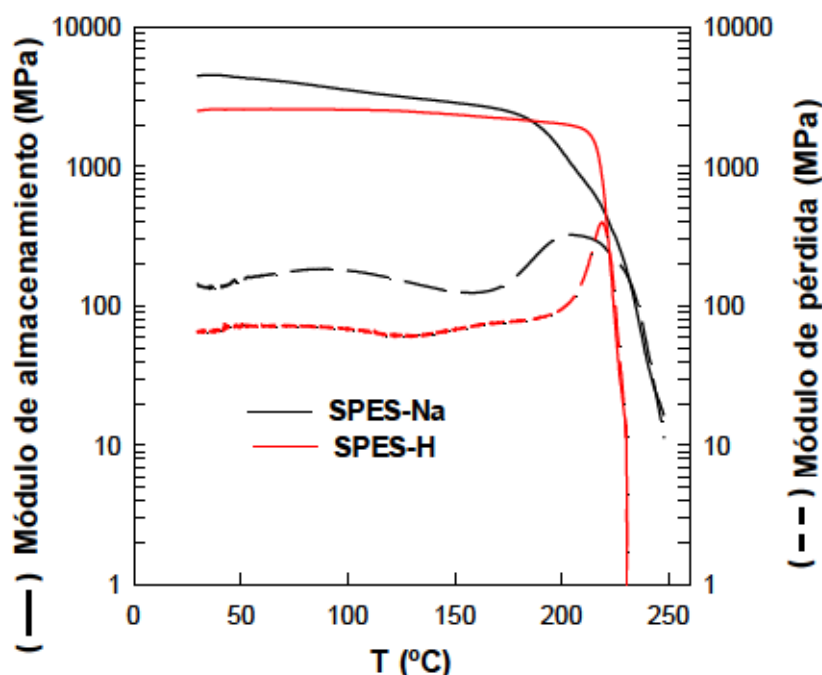


Figura 4.13. Curvas de DMA para la membrana SPES 1.

El módulo de almacenamiento a 50 °C ( $E'_{50^\circ\text{C}}$ ) depende del porcentaje de grupos sulfonato de sodio presentes en la membrana. Así, en la Tabla 4.5 se muestran las temperaturas de relajación  $\alpha$  de los copolímeros SPES-Na ( $T_a$ ) con diferente IEC asociadas con las  $T_g$ . El valor de  $T_a$  aumenta desde 205 a 230 °C con el contenido en grupos sulfonato de sodio, es decir, el valor más bajo se obtuvo para SPES 1 y el más elevado para el copolímero altamente sulfonado SPES 3. Una vez caracterizadas las membranas en forma sódica, se ensayaron los ionómeros en forma ácida (SPES-

H). En los ionómeros basados en homopolímeros, debido, principalmente a su carácter iónico, los valores de  $T_g$  aumentan sustancialmente de la forma ácida a la forma sódica. Por ejemplo, en el acrilato y metacrilato, las  $T_g$  varían de 105 a 230 °C y de 228 a 310 °C, respectivamente, al pasar de la forma ácida a la sódica [41]. Sin embargo, el incremento de este carácter iónico se atenúa por la rigidez de la matriz, tal y como se observa en el polimetacrilato al comparar con el acrilato y como en la forma  $H^+$  y  $Na^+$  para SPSU [15]. De hecho, en el caso de las curvas de DMA de las membranas se observa una ligera disminución de  $E'$  al comparar SPES-H con SPES-Na entre temperatura ambiente y 200 °C, aproximadamente. Sorprendentemente, para el caso de SPES-H, esta variación no es tan acusada. Esto se puede atribuir al enlace de hidrógeno entre las cadenas y, posiblemente, a la reticulación parcial debida a la formación de anhídridos a alta temperatura [42]. No obstante, las membranas secas muestran suficiente resistencia para operar en pilas de combustible, ya que el porcentaje de agua absorbida está mucho más restringido que en el homopolímero SPSU [16].

#### 4.4.8. Estudio comparativo de las propiedades electroquímicas mediante espectroscopía de impedancia (IS)

##### 4.4.8.1. Determinación de la conductividad iónica de las membranas en disolución

La conductividad protónica de las membranas SPES se determinó mediante IS en disoluciones acuosas de HCl a diferentes concentraciones. A modo de ejemplo, en la Figura 4.14A, se muestra el diagrama de Nyquist ( $-Z_{img}$  frente a  $Z_{real}$ ) respectivamente, obtenidos para la membrana SPES 3 a una concentración de HCl  $10^{-3}$  M. En el diagrama de impedancia, se distinguen dos semicírculos los cuales representan dos tipos de relajaciones diferentes en el sistema electrolito-membrana. El arco que aparece a alta frecuencia, HFA ( $10^4 < f \text{ (Hz)} < 10^6$ ) se asocia con el electrolito líquido (HCl). Este semicírculo no intercepta el origen lo cual indica la presencia de un elemento resistivo ( $R_i$ ) en serie con los demás procesos y que se relaciona con el electrolito. El semicírculo observado a baja frecuencia, LFA ( $10^1 < f \text{ (Hz)} < 10^3$ ) se atribuye a la membrana. En la Figura 4.14A se representa el semicírculo ampliado donde se aprecia que no es simétrico. La deformación del semicírculo se puede deber a la contribución de dos procesos de relajación, uno relacionado con la membrana y el otro, a frecuencias más bajas, que se asocia con la interfaz electrodo/electrolito. Este comportamiento es similar al observado con poli(éter éter sulfonas) sulfonadas [43]. Un comportamiento similar se observa en el resto de membranas SPES con diferentes valores de GS.

Con la representación de Bode ( $-Z_{\text{img}}$  frente a la frecuencia) de las membranas SPES con diferentes grados de sulfonación (Figura 4.14B) se observan los procesos de relajación del sistema electrolito/membrana identificados también en la representación de Nyquist. Así, en el intervalo de frecuencia asociado con la membrana ( $10^1 < f \text{ (Hz)} < 10^3$ ) se aprecian diferencias significativas en función del grado de sulfonación en la membrana. En cambio, tal y como era de esperar, en el rango de frecuencia asociado al electrolito líquido ( $10^4 < f \text{ (Hz)} < 10^6$ ),  $-Z_{\text{img}}$  presenta solamente ligeras oscilaciones ya que todas las medidas se realizaron en la misma concentración de electrolito líquido.

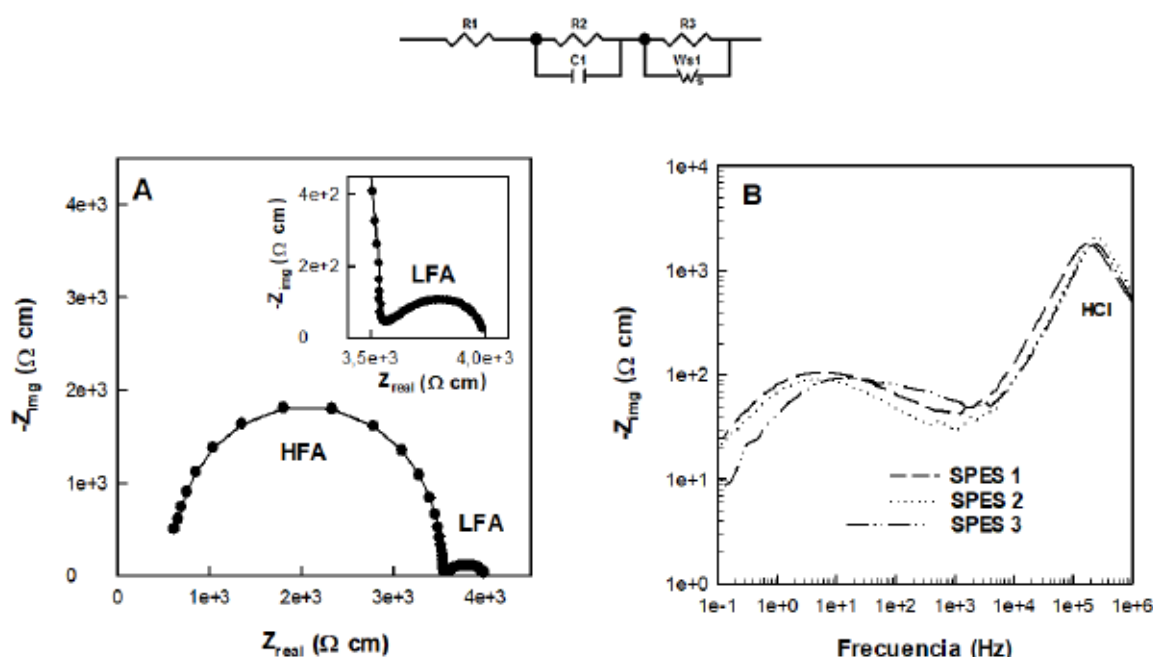


Figura 4.14. Diagramas de impedancia y circuito equivalente asociados a las membranas SPES. A) Diagrama de Nyquist para SPES 3 y B) diagrama de Bode para las membranas SPES 1,2 y 3. Ambos obtenidos en  $[\text{HCl}] = 10^{-3} \text{ M}$ .

Los datos experimentales obtenidos se ajustaron al circuito equivalente que aparece en la Figura 4.14. Los elementos  $R_e C_e$  se asocian en serie con un elemento resistivo ( $R_1$ ) asociado con el electrolito. En el caso del primer elemento  $R_e C_e$  se describe con una resistencia en paralelo con un condensador puro ( $R_2 C_1$ ) que se relaciona con el electrolito. El segundo se define con la asociación en paralelo de una resistencia ( $R_3$ ) y un Warburg ( $W_{s1}$ ) el cual se asocia con la membrana.

La variación de la conductividad iónica de las membranas SPES medida en solución ácida ( $\sigma_{m, \text{sol}}$ ) con la concentración de ácido clorhídrico se muestra en la Figura 4.15. Para todas las membranas estudiadas con diferente grado de sulfonación se observó como  $\sigma_{m, \text{sol}}$  aumentaba cuando la concentración del electrolito iónico variaba desde  $10^{-4}$  a  $10^{-1} \text{ M}$ . Una tendencia similar se observó

para SPSU [43,44,16] lo que indicaría la gran influencia que el electrolito líquido embebido en la matriz tiene en las propiedades electroquímicas de las membranas.

Como se muestra en la Figura 4.15, la conductividad iónica de las membranas SPES tienen una evidente dependencia del GS. Tanto es así que la presencia de grupos sulfónicos en los copolímeros favorecía la  $\sigma_{m, sol}$  en todo el rango de concentraciones de HCl estudiadas. Los valores de conductividad iónica de las membranas se muestran en la Tabla 4.6. La membrana comercial Nafion 112 presentaba un comportamiento similar que evidenciaba las excelentes propiedades electroquímicas de las membranas SPES.

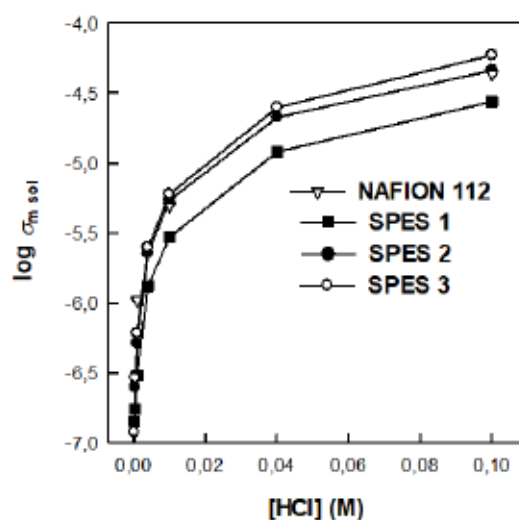


Figura 4.15. Conductividad iónica de las membranas SPES 1 (■), 2 (●), 3 (○), y Nafion 112 (▽) frente al electrolito (HCl) a diferentes concentraciones a temperatura ambiente.

Tabla 4.6. Conductividad iónica de las membranas medidas en HCl

Membrana	$\sigma_{m, sol}^a$ (mS cm <sup>-1</sup> )
SPES 1	0,03
SPES 2	0,05
SPES 3	0,06
Nafion 112 <sup>b</sup>	0,05

<sup>a</sup> Temperatura ambiente,  $f = 10^2$  Hz y  $[HCl] = 10^{-2}$  M; <sup>b</sup> [16].



#### 4.4.8.1.1. Influencia de la naturaleza del electrolito líquido en el comportamiento electroquímico de las membranas

El método de determinación de la conductividad iónica de las membranas mediante IS en un sistema en disolución presenta ciertas ventajas e inconvenientes que son importantes destacar. Por un lado, el nivel de hidratación de las membranas en el sistema es del 100%, esencial para realizar estas medidas. Por otro lado, la principal desventaja del mismo radica en que el valor de la conductividad iónica viene dado por dos contribuciones, la de la propia membrana y la contribución asociada al electrolito líquido que hay embebido en ella. Por lo que es necesario interpretar y conocer bien el sistema para discernir entre ambas contribuciones.

Al igual que la conductividad iónica de la membrana depende de varios factores estructurales de la misma como son el espesor, o el número de grupos funcionales en la matriz polimérica que a su vez condiciona el grado de hidratación de la membrana, la naturaleza del electrolito líquido también va a limitar el valor de conductividad iónica. La contribución del electrolito líquido viene dada principalmente por dos aspectos estrechamente relacionados entre sí que son (i) la movilidad de los iones, es decir, la capacidad del átomo cargado para moverse en la solución y (ii) el tamaño de los mismos.

En la Figura 4.16 se representa el diagrama de Bode para la membrana SPES 2 en disoluciones acuosas de diferentes electrolitos a una concentración  $4 \cdot 10^{-4}$  M. Se ha utilizado una concentración de electrolito líquido baja para diferenciar mejor las dos contribuciones, la del electrolito líquido y la de la membrana con el electrolito embebido en ella. Para un mismo tipo de electrolito líquido, en la representación de Bode (Figura 4.14B), no se observaban diferencias en el rango de frecuencia  $10^4 < f \text{ (Hz)} < 10^6$  ya que se asociaba al electrolito presente en la celda de medida. Sin embargo, en este estudio, se utilizan sales de diferente naturaleza como electrolitos líquidos y sí se puede observar una variación significativa en este intervalo de frecuencias. En todos los casos los electrolitos están compuestos por el mismo anión, el Cl<sup>-</sup> y lo que cambia es el catión, ya que se evalúa la conductividad de los cationes a través de la membrana polimérica. En la Figura 4.16 se aprecia la variación de la conductividad de la membrana SPES 2 en el rango de frecuencia asociado al electrolito líquido sigue la tendencia  $\text{HCl} > \text{NH}_4\text{Cl} > \text{KCl} > \text{NaCl}$ . Estos resultados son acordes con los valores de movilidad de los cationes que se recogen en la Tabla 4.7. El ión amonio y el ión potasio presentan un mismo valor de movilidad ( $7,62 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) sin embargo, el valor de conductividad del  $\text{NH}_4\text{Cl}$  es ligeramente mayor. Esto puede deberse a la presencia de cuatro protones en el caso del ión amonio que favorecen la solvatación con respecto a al ión potasio, de manera que si el mecanismo de conducción de iones es de tipo vehicular, el proceso estaría más



favorecido. Los valores de conductividad iónica para la membrana SPES 2 (Tabla 4.7) a  $f = 10^2$  (Hz) muestran claramente el efecto que ejerce el electrolito líquido en el comportamiento electroquímico de la membrana.

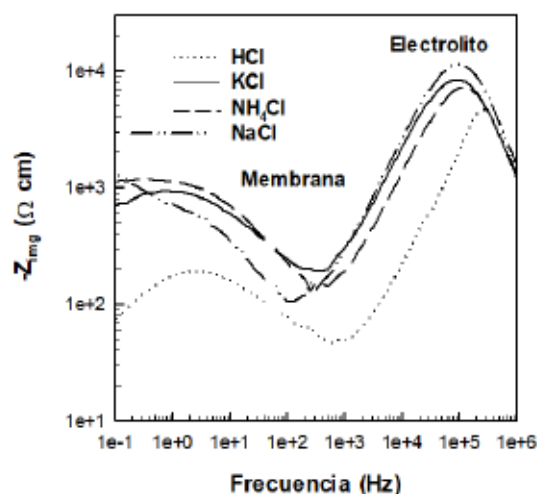


Figura 4.16. Diagrama de bode para la membrana SPES 2 con distintos electrolitos líquidos a una concentración de  $4 \cdot 10^{-4}$  M.

Tabla 4.7. Movilidad de los iones ( $\mu$ ) en agua a 298 K y valores de conductividad iónica de la membrana SPES 2 medidos en cada electrolito líquido

Ión	$10^8 \cdot \mu^a$ ( $\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	$10^3 \cdot \sigma_{\text{m sol}}^b$ ( $\text{mS cm}^{-1}$ )
$\text{H}^+$	36,23	0,22
$\text{NH}_4^+$	7,62	0,16
$\text{K}^+$	7,62	0,13
$\text{Na}^+$	5,19	0,11

<sup>a</sup> [45]; <sup>b</sup> Temperatura ambiente,  $f = 10^2$  Hz y [Electrolito líquido] =  $4 \cdot 10^{-4}$  M.

#### 4.4.8.3. Determinación de la conductividad iónica en condiciones de temperatura y humedad controladas

La conductividad protónica de las membranas SPES se determinó también en una celda de conductividad diseñada en el laboratorio sin electrolito líquido [46]. Se estudió la influencia de la temperatura y humedad relativa de las muestras en su comportamiento electroquímico. En las

Figuras 4.17A y 4.17B se muestra la variación de la conductividad de las membranas SPES 1, 2 y 3 con la temperatura y humedad relativa, respectivamente. Los valores de conductividad iónica se obtienen a partir de la inversa del valor de la intersección con la parte real de la impedancia en la representación de Nyquist. En la Figura 4.17A se observa cómo en todo el intervalo de temperatura estudiado, las membranas con mayor valor de IEC presentan mayor conductividad protónica. Se observa un aumento bastante significativo de la conductividad de la membrana SPES 2 con respecto a la menos sulfonada, SPES 1. La sulfonación de ambos bloques ( $GS > 0,5$ ) en las membranas (SPES 2 y 3) y por tanto el mayor porcentaje de agua absorbida hace que el límite de percolación de los dominios iónicos mejore. El límite de percolación se define como el umbral por encima del cual la formación de un camino conectado que facilita la movilidad de los iones está favorecido y por tanto la conductividad iónica aumenta [47]. El valor más alto de conductividad, obtenido para la membrana SPES 3 a 80 °C y 95% de HR, es de 25,42 mS cm<sup>-1</sup> (Tabla 4.8). En cuanto a la variación de la conductividad iónica con la humedad relativa (Figura 4.17B), el menor valor de conductividad se obtiene con porcentajes bajos (30%). A medida que este porcentaje aumenta, lo hace también la conductividad. Al comparar los valores de conductividad iónica registrados con datos publicados con anterioridad para SPSU, se observa una importante mejora [25].

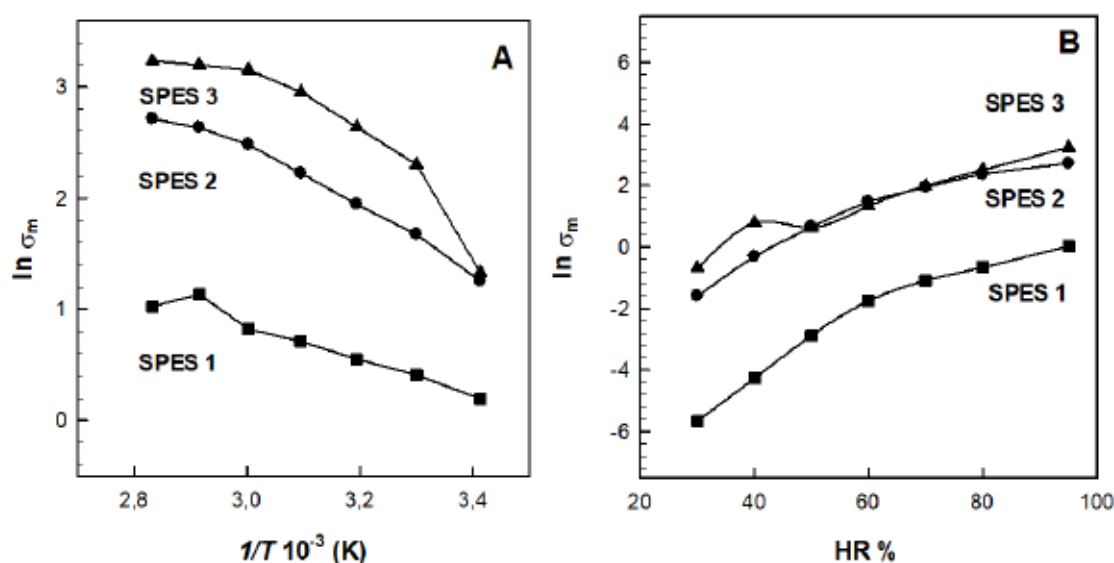


Figura 4.17. Conductividad protónica de las membranas SPES 1 (■), 2 (●) y 3 (▲) en función de la A) temperatura a 95% HR y B) HR% a 80 °C.

Tabla 4.8. Conductividad iónica de la membrana SPES 3

$T$ (°C)	$\sigma_{m, seco}^a$ (mS cm <sup>-1</sup> )
50	19,20
60	23,42
70	24,50
80	25,42

<sup>a</sup> Determinado según el Capítulo 3 en la celda de la Figura 3.3.

El mecanismo de transporte protónico de las membranas se ha analizado a partir de los valores de conductividad obtenidos a diferentes temperaturas. La variación de la conductividad protónica de las membranas sigue un comportamiento tipo Arrhenius. De forma que, mediante la Ecuación 3.5 es posible determinar la energía de activación del proceso de conducción iónica para cada una de las membranas. Los valores obtenidos para la energía de activación se muestran en la Tabla 4.9. Estos resultados indican que aunque SPES 1 muestra una energía de activación algo más elevada, el mecanismo de transporte vehicular podría considerarse el predominante. Si se compara con las membranas comerciales de Nafion, el comportamiento de ambos materiales es similar.

Tabla 4.9. Valores de energía de activación de las membranas SPES y Nafion 112 y 117

Membrana	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
SPES 1	21
SPES 2	10
SPES 3	9
Nafion 112	9
Nafion 117	12

#### 4.4.9. Curva de polarización en monocelda

Se ha estudiado el comportamiento en monocelda de la membrana SPES 3 que era la que presentaba mejor conductividad iónica. En un ensayo de monocelda, las densidades de potencia y de corriente máximas se pueden obtener a un voltaje determinado en función de la temperatura y la humedad relativa. En la Figura 4.18 se muestran las curvas de polarización (A) y de potencia (B), respectivamente obtenidas al realizar el ensayo para la membrana SPES 3. En ambas curvas se observa como el rendimiento de la membrana en la pila de combustible mejora con el aumento de temperatura hasta 70 °C, donde se alcanza el máximo de densidad de potencia ( $\sim 400 \text{ mW cm}^{-2}$ ) y de densidad de corriente ( $1100 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Las membranas comerciales de Nafion 112 y Nafion 117, utilizadas como materiales de referencia, se ensayaron en las mismas condiciones para hacer un estudio comparativo. El área activa de las membranas ensayadas era de  $5 \text{ cm}^2$  y se evaluaron en un rango de temperatura desde 50 a 80 °C en unas condiciones de humedad relativa del 100%.

Martos *et al.* sintetizaron membranas a partir de copolímeros alternados compuestos de PEEK-WC-PES sulfonados que presentaban una densidad de potencia de  $90 \text{ mW cm}^{-2}$  y un máximo de densidad de corriente de  $340 \text{ mA cm}^{-2}$  a 50 °C y 100% HR [48]. Estos valores son inferiores a los alcanzados con las membranas obtenidas a partir de copolímeros de bloque.

En particular, los resultados obtenidos son interesantes, especialmente en comparación con las membranas comerciales de espesor similar como el Nafion 112 (densidad de potencia de  $729 \text{ mW cm}^{-2}$  y densidad de corriente de  $2400 \text{ mA cm}^{-2}$  a 70 °C y 100% de HR) y espesor mayor como el Nafion 117 (densidad de potencia de  $310 \text{ mW cm}^{-2}$  y densidad de corriente de  $999 \text{ mA cm}^{-2}$  a 70 °C y 100% de HR). Estos materiales a menudo se utilizan como materiales de referencia. A partir de estos ensayos comparativos en monocelda, se puede concluir que las membranas SPES presentan rendimientos satisfactorios.

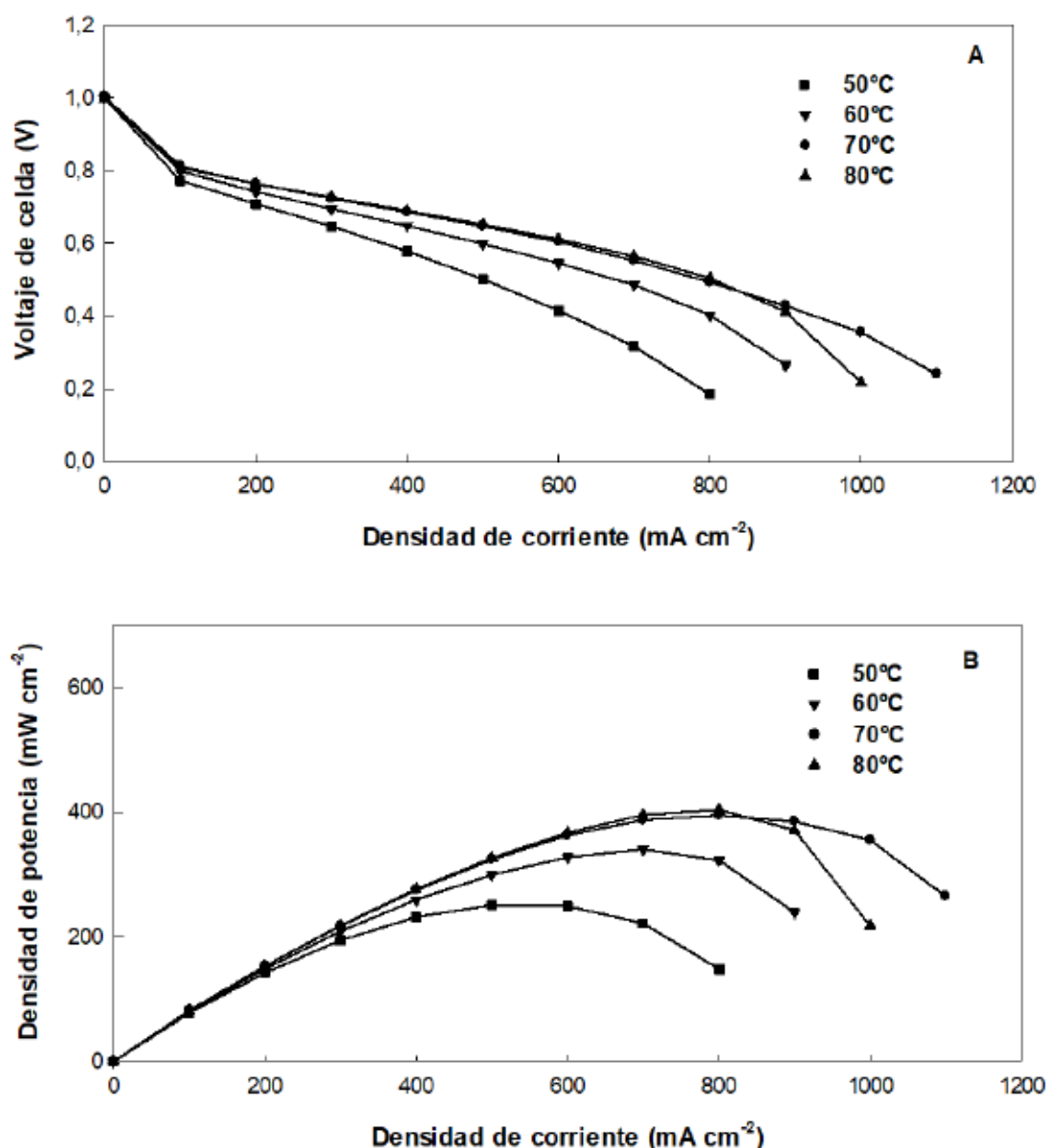


Figura 4.18. Curvas de A) Polarización y B) densidad de potencia de la membrana SPES 3 a 50, 60, 70, y 80 °C a 100% de HR.

La caracterización electroquímica de las membranas, tanto en la celda de vasos comunicantes en las que las membranas se encuentran en disolución como en el dispositivo de medida de conductividad con parámetros de temperatura y humedad controlados, es útil para estimar de una manera simple la conductividad iónica del material. Sin embargo, es necesario conocer el comportamiento de la membrana en el dispositivo final. Por eso, se determina además la conductividad iónica en condiciones experimentales (temperatura, humedad y presión atmosférica) que simulan las condiciones de operación de una pila de combustible. De esta manera, si comparamos estos valores con los obtenidos en disolución, por ejemplo, se evita que la



conductividad depende de la contribución por parte de los electrolitos (HCl, NaCl, KCl,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). No obstante, los resultados obtenidos de conductividad iónica medidos con la celda utilizada a temperatura y humedad controlada (Tabla 4.9) muestran valores muy similares a los obtenidos en la monocelda que se muestran a continuación.

En la Tabla 4.10 se recogen los valores de conductividad de las membranas SPES 3 ( $\sigma_{\text{ME}}^{\text{A}}$ ) y las membranas de referencia Nafion 112 y 117 obtenidos a diferentes temperaturas y al 100% de HR. Los valores de conductividad protónica a través del plano de la membrana se midieron en monocelda y se determinaron mediante IS. La conductividad en la MEA ( $\sigma_{\text{ME}}^{\text{A}}$ ) aumenta considerablemente cuando la temperatura varía de 50 a 70 °C. Sin embargo, a temperaturas superiores a 70 °C, la conductividad se mantiene constante. Si se comparan los valores de conductividad de la membrana SPES con las membranas de Nafion, para las membranas comerciales no es posible registrar valores de conductividad a 50 °C debido a que el proceso de hidratación de la membrana no está favorecido, es decir que la temperatura requerida para registrar un valor de conductividad para SPES es más baja que para Nafion.

Tabla 4.10. Conductividades protónicas medidas en monocelda de las membranas SPES 3, Nafion 112 y 117 en función de la temperatura

$T$ (°C)	$\sigma_{\text{ME}}^{\text{A}}$ (mS cm <sup>-1</sup> )	$\sigma_{\text{N112 MEA}}$ (mS cm <sup>-1</sup> )	$\sigma_{\text{N117 MEA}}$ (mS cm <sup>-1</sup> )
50	19,70	-	-
60	25,80	33,00	55,30
70	34,10	34,00	57,30
80	29,80	34,30	52,60

<sup>a</sup> 59,2 μm de espesor.

## 4.5. Conclusiones

- I. Los copolímeros de multibloque compuestos de PPSU/PSU han sido sintetizados mediante un procedimiento experimental que mejora el proceso tradicional ya que requiere menor tiempo de reacción, menor volumen de disolventes orgánicos perjudiciales para el medioambiente y, además, está exento de una compleja etapa de purificación de los monómeros iniciales puesto que son comerciales. Con la caracterización de los copolímeros mediante RMN, IEC y FTIR se pudo verificar que, tanto la reacción de copolimerización como la sulfonación posterior se llevaron a cabo en base a lo esperado. Además, debido al grado de purificación tan elevado, los copolímeros obtenidos presentaron un elevado peso molecular determinado mediante SEC y SEC-MALLS.
- II. Se han obtenido copolímeros de bloque con distintos grados de sulfonación en ambos bloques ( $GS_{PSU}$  de 0,75 a 0,81 y  $GS_{PPSU}$  de 0,18 a 0,82) que se determinaron mediante RMN en el caso del bloque PSU y mediante RNM e IEC para el bloque PPSU debido al solapamiento del pico asociado al grupo sulfónico en el espectro de resonancia magnética nuclear.
- III. Los copolímeros muestran elevada estabilidad térmica en el intervalo de temperatura utilizado en la pila de combustible (temperatura de descomposición del copolímero del 5% a partir de 290 °C).
- IV. La capacidad de absorción de agua no supera en ningún caso el 30% lo que supone una buena estabilidad dimensional en las membranas. Este hecho se relaciona directamente con la determinación de las propiedades mecánicas de las membranas en condiciones secas y húmedas obteniendo valores altos de resistencia a tracción (87 y 56 MPa, respectivamente). Por tanto, se ha conseguido controlar la absorción de agua de las membranas mejorando así sus propiedades mecánicas con respecto a la SPSU.
- V. Las propiedades electroquímicas medidas en monocelda son del mismo orden de magnitud que las obtenidas bajo las mismas condiciones con membranas comerciales de Nafion. El valor máximo de conductividad iónica se alcanzó con la membrana más sulfonada (SPES 3) y fue de  $34,10 \text{ mS cm}^{-1}$  a 70 °C y 100% de humedad relativa.
- VI. En el ensayo en monocelda de la membrana SPES 3 se obtuvo un rendimiento elevado. Se alcanzó un valor máximo de potencia de  $400 \text{ mW cm}^{-2}$  para una densidad de corriente de  $1100 \text{ mA cm}^{-2}$  a 70 °C y 100% de humedad relativa.

## 4.6. Bibliografía

- [1] L. Assumma, C. Iojoiu, R. Mercier, S. Lyonnard, H. D. Nguyen, E. Planes, Synthesis of partially fluorinated poly(arylene ether sulfone) multiblock copolymers bearing perfluorosulfonic functions, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 53 (2015) 1941-1956.
- [2] A. Kraytsberg, Y. E. Eli, Review of Advanced Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Energy Fuels* 28 (2014) 7303-7330.
- [3] P. X. Xing, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko, K. P. Wang, S. Kaliaguine, Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes, *J. Membr. Sci.* 229 (2004) 95-106.
- [4] R. C. Jiang, H. R. Kunz, J. M. Fenton, Investigation of membrane property and fuel cell behavior with sulfonated poly(ether ether ketone) electrolyte: Temperature and relative humidity effects, *J. Power Sources* 150 (2005) 120-128.
- [5] H. L. Wu, C. C. M. Ma, F. Y. Liu, C. Y. Chen, S. J. Lee, C. L. Chiang, Preparation and characterization of poly(ether sulfone)/sulfonated poly(ether ether ketone) blend membranes, *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 1688-1695.
- [6] Y. Li, Q. T. Nguyen, P. Schaetzel, C. Lixon-Buquet, L. Colasse, V. Ratieuville, S. Marais, Proton exchange membranes from sulfonated polyetheretherketone and sulfonated polyethersulfone-cardo blends: Conductivity, water sorption and permeation properties, *Electrochim. Acta* 111 (2013) 419-433.
- [7] A. R. Kim, M. Vinothkannan, D. J. Yoo, Sulfonated-fluorinated copolymer blending membranes containing SPEEK for use as the electrolyte in polymer electrolyte fuel cells (PEFC), *Int. J. Hydro. Energy* 42 (2017) 4349-4365.
- [8] J. J. R. Arias, J. C. Dutra, A. D. S. Gomes, Hybrid membranes of sulfonated poly ether ether ketone, ionic liquid and organically modified montmorillonite for proton exchange membranes with enhanced ionic conductivity and ionic liquid leaching protection, *J. Membr. Sci.* 537 (2017) 353-361.
- [9] N. N. Krishnan, H. J. Kim, M. Prasanna, E. Cho, E. M. Shin, S. Y. Lee, I. H. Oh, S. A. Hong, T. H. Lim, Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether sulfone) copolymer membranes for fuel cell applications, *J. Power Sources* 158 (2006) 1246-1250.



- [10] N. N. Krishnan, H. J. Kim, J. H. Jang, S. Y. Lee, E. Cho, I. H. Oh, S. A. Hong, T. H. Lim, Sulfonated Poly(ether sulfone)-Based Catalyst Binder for a Proton-Exchange Membrane Fuel Cell, *J. Appl. Polym. Sci.* 113 (2009) 2499-2506.
- [11] B. Baradie, C. Poinson, J. Y. Sánchez, Y. Piffard, G. Vitter, N. Bestaoui, D. Foscallo, A. Denoyelle, D. Delabouglise, M. Vaujany, Thermostable ionomeric filled membrane for H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> fuel cell, *J. Power Sources* 74 (1998) 8-16.
- [12] P. Genova-Dimitrova, B. Baradie, D. Foscallo, C. Poinson, J. Y. Sanchez, Ionomeric membranes for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC): sulfonated polysulfone associated with phosphoantimonic acid, *J. Membr. Sci.* 185 (2001) 59-71.
- [13] F. Lufrano, I. Gatto, P. Staiti, V. Antonucci, E. Passalacqua, Sulfonated polysulfone ionomer membranes for fuel cells, *Solid State Ionics* 145 (2001) 47-51.
- [14] B. Smitha, S. Sridhar, A. A. Khan, Synthesis and characterization of proton conducting polymer membranes for fuel cells, *J. Membr. Sci.* 225 (2003) 63-76.
- [15] C. Iojoiu, M. Maréchal, F. Chabert, J. Y. Sanchez, Mastering sulfonation of aromatic polysulfones: Crucial for membranes for fuel cell application, *Fuel cells* 5 (2005) 344-354.
- [16] A. M. Martos, J. Y. Sanchez, A. Várez, B. Levenfeld, Electrochemical and structural characterization of sulfonated polysulfone, *Polym. Testing* 45 (2015) 185-193.
- [17] C. Zhao, J. Xue, F. Ran, S. Sun, Modification of polyethersulfone membranes – A review of methods, *Prog. Mater. Sci.* 58 (2013) 76-150.
- [18] A. Rahimpour, S. S. Madaeni, S. Mehdipour-Ataei, Synthesis of a novel poly(amide-imide) (PAI) and preparation and characterization of PAI blended polyethersulfone (PES) membranes, *J. Membr. Sci.* 311 (2008) 349-359.
- [19] A. Sannigrahi, S. Takamuku, P. Jannasch, Block copolymers combining semi-fluorinated poly(arylene ether) and sulfonated poly(arylene ether sulfone) segments for proton exchange membranes, *Int. J. Hydro. Energy* 39 (2014) 15718-15727.
- [20] M. Guo, X. Li, L. Li, Y. Yu, Y. Song, B. Liu, Z. Jiang, Novel postsulfonated poly(ether ether ketone)-block-poly(ether sulfone)s as proton exchange membranes for fuel cells: Design, preparation and properties, *J. Membr. Sci.* 380 (2011) 171-180.
- [21] K. Prashantha, S. G. Park, Nanosized TiO<sub>2</sub>-filled sulfonated polyethersulfone proton conducting for direct methanol fuel cells, *J. Appl Polym. Sci.* 98 (2005) 1875-1878.

- [22] N. Cornet, G. Beaudoin, G. Gebel, Influence of the structure of sulfonated polyimide membranes on transport properties, *Sep. Purif. Technol.* 22-23 (2001) 681-687.
- [23] X. Li, C. Zhao, H. Lu, Z. Wang, H. Na, Direct synthesis of sulfonated poly(ether ether ketone)s (SPEEKKs) proton exchange membranes for fuel cell application, *Polymer* 46 (2005) 5820-5827.
- [24] W. L. Harrison, F. Wang, J. B. Mecham, V. A. Bhanu, M. Hill, Y. S. Kim, J. E. McGrath, Influence of the bisphenol structure on the direct synthesis of sulfonated poly(arylene ether) copolymers, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 41 (2003) 2264-2276.
- [25] C. Iojoiu, P. Genova-Dimitrova, M. Maréchal, J. Y. Sánchez, Chemical and physicochemical characterizations of ionomers, *Electrochim. Acta* 5 (2006) 4789-4801.
- [26] S. Y. Chao, D. R. Elsey, Process for preparing sulfonated poly(arylether) resins, United States patent US 4,625, 000, 1996 Nov 25.
- [27] A. Jasti, S. Prakash, V. K. Shahi, Stable and hydroxide ion conductive membranes for fuel cell applications: Chloromethylation and amination of poly(ether ether ketone), *J. Memb. Sci.* 428 (2013) 470-479.
- [28] A. Noshay, L. M. Robeson, Sulfonated polysulfone, *J. Appl. Polym. Sci.* 20 (1976) 1885-1903.
- [29] Y. Devrim, S. Erkan, N. Bac, I. Eroglu, Preparation and characterization of sulfonated polysulfone titanium dioxide composite membranes for proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 3467-3475.
- [30] M. Netopilík, P. Kratochvíl, Polystyrene-equivalent molecular weight versus true molecular weight in size-exclusion chromatography, *Polymer* 44 (2003) 3431-3436.
- [31] K. D. Kreuer, On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells, *J. Membr. Sci.* 185 (2001) 29-39.
- [32] S. Takamuku, P. Jannasch, Multiblock Copolymers with Highly Sulfonated Blocks Containing Di- and Tetrasulfonated Arylene Sulfone Segments for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Applications, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 129-140.
- [33] M. T. Pérez-Prior, N. Ureña, M. Tannenber, C del Río, B. Levenfeld, DABCO-functionalized polysulfones as anion-exchange membranes for fuel cell applications: Effect of crosslinking, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 55 (2017) 1326-1336.



- [34] J. C. Tsai, J. F. Kuo, C. Y. Chen, Synthesis and properties of novel HMS-based sulfonated membranes poly (arylene ether sulfone)/silica nano-composite membranes for DMFC applications, *J. Power Sources* 174 (2007) 103-113.
- [35] M. Herrero, A. M. Martos, A. Várez, J. C. Galván, B. Levenfeld, Synthesis and characterization of polysulfone/layered double hydroxides nanocomposite membranes for fuel cell application, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 4016-4022.
- [36] A. M. Martos, tesis académica: Síntesis y caracterización de membranas protónicas híbridas para su aplicación en pilas de combustible poliméricas, (<https://e-archivo.uc3m.es/handle/10016/22531>). Universidad de Carlos III de Madrid, 2015.
- [37] S. J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, *Int. J. Hydro. Energy* 35 (2010) 9349-9384.
- [38] R. Narducci, J. F. Chailan, A. Fahs, L. Pasquini, M. L. Di Vona, P. Knauth, Mechanical properties of anion exchange membranes by combination of tensile stress-strain tests and dynamic mechanical analysis, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 54 (2016) 1180-1187.
- [39] M. L. Di Vona, E. Sgreccia, M. Tamilvanan, M. Khadhraoui, C. Chassigneux, P. Knauth, High ionic exchange capacity polyphenylsulfone (SPPSU) and polyethersulfone (SPES) cross-linked by annealing treatment: Thermal stability, hydration level and mechanical properties, *J. Membr. Sci.* 354 (2010) 134-141.
- [40] D. J. Kim, H. J. Lee, S. Y. Nam, Sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes blended with hydrophobic polymers for direct methanol fuel cell applications, *Int. J. Hydrogen Energy* (2014) 17524-17532.
- [41] Sigma Aldrich, <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/polymer-science/thermal-transitions-of-homopolymers.html>, (acceso, Mayo 2018).
- [42] F. M. Collete, C. Lorentz, G. Gebel, and F. Thominette, Hygrothermal aging of Nafion®, *J. Membr. Sci.* (2009) 21-29.
- [43] J. Benavente, J. M. Garcia, R. Riley, A. E. Lozano, J. de Abajo, Sulfonated poly(ether ether sulfones). Characterization and study of dielectrical properties by impedance spectroscopy, *J. Membr. Sci.* 175 (2000) 43-52.
- [44] J. Benavente, X. Zhang, R. Garcia Valls, Modification of polysulfone membranes with polyethylene glycol and lignosulfate: electrical characterization by impedance spectroscopy, *J. Colloid. Int. Sci.* 285 (2005) 273-280.

- [45] P. Atkins, J. De Paula, *Elements of Physical Chemistry*, Oxford University Press, United Kingdom, 2013, 215.
- [46] M. Maréchal, J. L. Souquet, J. Guindet, J. Y. Sánchez, Solvation of sulphonic acid groups in Nafion® membranes from accurate conductivity measurements, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 1023-1028.
- [47] S. B. Aziz, T. J. Woo, M. F. Z. Kadir, H. M. Ahmed, A conceptual review on polymer electrolytes and ion transport models, *Journal of Science Advanced Materials and Devices* 3 (2018) 1-17.
- [48] A. M. Martos, M. Biasizzo, F. Trotta, C. del Río, A. Várez, B. Levenfeld, Synthesis and characterization of sulfonated PEEK-WC-PES copolymers for fuel cell proton exchange membrane application, *Eur. Polym. J.* 93 (2017) 390-402.



## **Capítulo 5:**

**MEMBRANAS DE INTERCAMBIO ANIÓNICO.  
POLISULFONA CON GRUPOS DABCO: EFECTO DEL  
ENTRECRUZAMIENTO**





## Capítulo 5:

### MEMBRANAS DE INTERCAMBIO ANIÓNICO. POLISULFONA CON GRUPOS DABCO: EFECTO DEL ENTRECRUZAMIENTO

#### 5.1. Introducción

En los últimos años, el interés de las pilas de combustible que emplean membranas poliméricas de intercambio aniónico ha crecido considerablemente. Tanto es así, que el número de publicaciones relacionadas con este tipo de dispositivos de generación de energía ha aumentado de forma significativa desde el año 2010 [1] y, en la actualidad, ya se superan las 2000 publicaciones. Por tanto, son muchos los avances que se están haciendo en este campo aunque el porcentaje de estas publicaciones que no incluyen ensayos en monocelda sigue siendo bajo ya que no supera el 10%. En consecuencia, resulta imprescindible hacer una buena elección del material que se va a utilizar como electrolito polimérico para conseguir buenas prestaciones en la pila de combustible. Las membranas de intercambio aniónico (AEMs) que se utilizan como electrolitos están compuestas por una cadena polimérica que le imparte rigidez al material y grupos catiónicos, que en su mayoría contienen nitrógeno, responsables de la conductividad iónica del material.

Algunas de las matrices poliméricas más comunes están basadas en poli(óxido de fenileno) (PPO) [2], polialcohol vinílico (PVA) [3], polibencimidazol (PBI) [4], PES [5] o PSU [6,7]. También se utilizan mezclas de polímeros para mejorar las propiedades de las membranas resultantes. Así, Li *et al.* [8] prepararon AEMs a partir de mezclas con PPO y copolímeros en bloque de policloruro de vinilo (PVBC) y poliestireno (PS) con las que se mejoraban sustancialmente las propiedades mecánicas. Dentro de la familia de los polímeros PES, el esqueleto polimérico basado en 4,4'-dicloro-difenil sulfona (DCDPS) y BPA conocido como PSU tipo Udel® ha sido ampliamente utilizado en la síntesis de AEMs [6,7,9,10]. Es un polímero termoplástico, soluble en disolventes orgánicos lo que permite sistemas de reacción homogéneos [11]. Además, este polímero presenta dos posiciones activas por unidad de repetición frente a la sustitución electrofílica aromática que permite obtener membranas con elevados grados de modificación.

En relación con los grupos funcionales utilizados en la síntesis de membranas, existe un gran número de ellos. La elección del grupo funcional es clave para conseguir membranas con buenas propiedades conductoras [12] y químicamente estables [13] ya que estos grupos son los responsables de la conducción de iones hidróxido a través de la membrana y la estabilidad de la misma en medios alcalinos está fuertemente influida por la naturaleza del grupo catiónico. El grupo trimetilamonio (TMA) se ha utilizado ampliamente ya que presenta buena estabilidad alcalina [6,14]. Los grupos *N*-metilimidazolio (MIm) [5,15] y bencimidazolio (BIm) [7] se caracterizan por tener elevada conductividad. El guanidinio (Gua) se ha utilizado también como grupo funcional con modificaciones para mejorar su estabilidad química [16,17]. También es habitual utilizar diaminas como el 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) [18] (véase Figura 5.1).

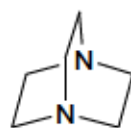


Figura 5.1. Estructura del DABCO.

El DABCO presenta alta estabilidad química puesto que no puede adoptar la conformación antiperiplanar necesaria para que ocurra la reacción de eliminación de Hofmann que es uno de los mecanismos de degradación de grupos catiónicos en medio básico más conocidos [19]. En la Figura 5.2 se muestra a modo de ejemplo la reacción de eliminación de Hofmann del grupo trimetilamonio. En esta reacción el ión hidróxido del medio toma el protón en posición  $\beta$  con respecto al nitrógeno del grupo catiónico que actúa como grupo saliente obteniéndose como producto final un alqueno que, al no tener grupos funcionales iónicos, no presenta conductividad iónica. Por tanto, aquellos grupos funcionales con hidrógenos en posición  $\beta$  con respecto al átomo de nitrógeno y ambos en posición antiperiplanar, serán susceptibles de degradación en medio básico.

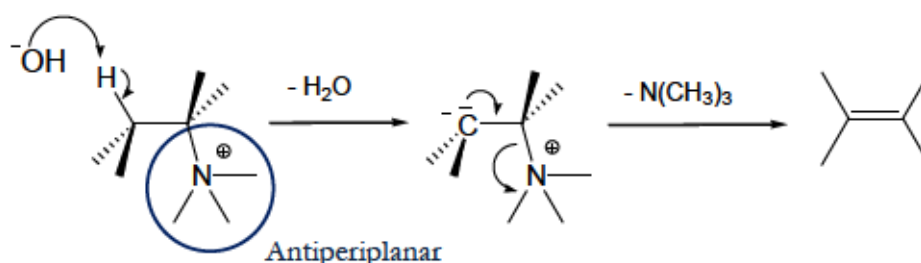


Figura 5.2. Reacción de eliminación de Hofmann.

Otra de las ventajas que presenta la modificación de polímeros con DABCO es la posibilidad de entrecruzar covalentemente las cadenas de polímero con esta diamina ya que presenta dos átomos

de nitrógeno susceptibles de reaccionar con el polímero. La estrategia de modificar el esqueleto polimérico mediante entrecruzamiento se considera un método efectivo para preparar membranas robustas con elevada conductividad iónica y estabilidad dimensional. Así, Liu *et al.* [20] prepararon AEMs basadas en poli(ftalazinona éter cetona) y *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina (TMEDA) como agente entrecruzante. Las membranas mostraron elevada conductividad y estabilidad dimensional. Wang *et al.* [21] sintetizaron AEMs entrecruzadas de PEEK utilizando DABCO como agente entrecruzante. Las membranas resultantes con entrecruzamiento presentaron mejor estabilidad térmica, conductividad iónica y menor absorción de agua que las membranas sin entrecruzar. Otras membranas basadas en PPO bromado [22] o PBI metilado [23] y entrecruzadas con DABCO mostraron buenas propiedades para utilizarse como electrolitos sólidos en pilas de combustible.

En este contexto, en el presente capítulo se muestran los resultados de la síntesis y caracterización de las membranas basadas en PSU con grupos DABCO y de las membranas modificadas y entrecruzadas con DABCO. El grupo funcional DABCO se ha seleccionado debido a la versatilidad que ofrece la presencia de dos átomos de nitrógeno en su estructura. Este hecho permite una doble funcionalidad (como agente entrecruzante y como grupo funcional). Se evalúa el efecto que ejerce el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas en la estabilidad dimensional y en las propiedades térmicas, mecánicas y electroquímicas de las membranas.

## 5.2. Objetivos

El objetivo principal de este capítulo es la síntesis y caracterización de membranas de intercambio aniónico. Se utilizará polisulfona como esqueleto polimérico y la diamina 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano ó DABCO que actuará como grupo funcional catiónico y permitirá el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas. Los objetivos parciales que se han planteado son:

- I. Síntesis membranas de polisulfona modificada con DABCO sin entrecruzar y entrecruzadas con esta diamina. En una primera etapa del procedimiento se propone la reacción de clorometilación de polisulfona, seguidamente la introducción del grupo funcional mediante una reacción simple de sustitución nucleofílica aromática y, finalmente, en el caso de las membranas entrecruzadas, el entrecruzamiento de las cadenas de polímero con el propio DABCO.
- II. Caracterización estructural, térmica, mecánica y eléctrica de las membranas. Estudio del efecto del entrecruzamiento en las propiedades de las membranas.
- III. Estudio de las prestaciones de las membranas en monocelda mediante las curvas de polarización.



### 5.3. Procedimiento experimental

#### 5.3.1. Materiales y reactivos

En la síntesis de las membranas se utilizó Polisulfona Udel® comercial (de peso molecular promedio en número de  $22000 \text{ g mol}^{-1}$ ) como esqueleto polimérico. Para la reacción de clorometilación se empleó: cloruro de estaño (IV) ( $\text{SnCl}_4$ , 99,0%) como catalizador, clorotrimetilsilano ( $\text{C}_3\text{H}_9\text{ClSi}$ ,  $\geq 98,0\%$ ) y paraformaldehído (95,0-100,5%) que forman el agente clorometilante y cloroformo ( $\geq 99,0\%$ ) como disolvente. La modificación del polímero se llevó a cabo con DABCO ( $\geq 99,0\%$ ), empleado también como agente entrecruzante y 1-metil-2-pirrolidona (NMP,  $\geq 99,0\%$ ) como disolvente. Finalmente, se emplearon DMSO- $d_6$ , (99,9%) y DMF- $d_7$  ( $\geq 99,5\%$ ) como disolventes deuterados en la caracterización del material mediante RMN- $^1\text{H}$ . Todos los reactivos y disolventes fueron suministrados por Sigma-Aldrich y se utilizaron sin tratamiento previo.

#### 5.3.2. Síntesis de membranas de intercambio aniónico basadas en polisulfona modificada con DABCO

##### 5.3.2.1. Reacción de clorometilación de la polisulfona

Para llevar a cabo la reacción de clorometilación de la PSU se empleó una mezcla de paraformaldehído y clorotrimetilsilano como agente clorometilante. Estos reactivos presentan menos toxicidad que el clorometil metil éter, compuesto cancerígeno utilizado ampliamente como agente clorometilante por sus buenos rendimientos en este tipo de reacciones [24]. El cloruro de estaño (IV) se utilizó como catalizador y el cloroformo como disolvente. La PSU Udel® comercial (5 g) se disolvió en cloroformo (250 mL) con ayuda de agitación magnética en un matraz de fondo redondo de tres bocas bajo atmósfera inerte ( $\text{N}_2$ ). Una vez disuelto el polímero, se adicionó el paraformaldehído (6,79 g), el catalizador (0,27 mL) y, finalmente el clorotrimetilsilano (28,64 mL), este último gota a gota. La reacción se llevó a cabo en agitación a  $55^\circ\text{C}$  durante un intervalo de tiempo comprendido entre 24 y 72 h que se seleccionó en función del grado de clorometilación (GC) deseado de la PSU. En la Figura 5.3 se muestra la síntesis del producto clorometilado. Los grupos clorometilo se anclaron en las unidades BPA. En primer lugar, el polímero se modificó en la posición 1 obteniéndose productos monosustituídos y, una vez ocupada la posición 1 de todas las unidades de repetición del polímero, el grupo clorometilo se ubicó en la posición 2 para dar lugar a productos disustituídos [25]. La polisulfona clorometilada (CMPSU) se precipitó en etanol, se lavó en agua destilada y se secó a temperatura ambiente durante 48 h.



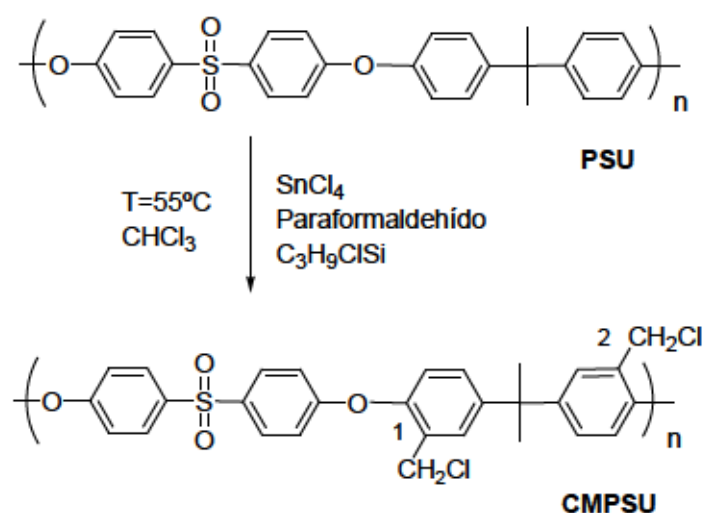


Figura 5.3. Reacción de clorometilación de la PSU.

#### 5.3.2.2. Reacción de modificación de la polisulfona y preparación de la membrana

En la Figura 5.4.1) se muestra la reacción de modificación de PSU con DABCO. El procedimiento experimental que se llevó a cabo se describe a continuación. En un matraz de fondo redondo de tres bocas se disolvió la CMPSU seca (1,5 g) en NMP (30 mL). Una vez que el polímero se disolvió completamente, se añadió la diamina DABCO. Para garantizar que todos los grupos clorometilo reaccionan con el DABCO, éste se utilizó siempre en ligero exceso en función del porcentaje de GC de cada CMPSU. La reacción se mantuvo a 60 °C durante 15 h bajo agitación. Transcurrido ese tiempo, la solución (PSU-DABCO-Cl) se vertió en una placa Petri de vidrio y se sometió a una rampa de temperatura desde 30 a 100 °C durante 72 h para eliminar el disolvente y el exceso de DABCO. Después, la membrana se lavó con agua destilada para eliminar impurezas. La membrana en forma clorada se sumergió en KOH 1M durante 48 h para obtener la forma de hidróxido (PSU-DABCO-OH). Finalmente, para eliminar el exceso de la disolución alcalina, la membrana se lavó con agua destilada repetidamente.

#### 5.3.3. Síntesis de membranas de intercambio aniónico basadas en polisulfona modificada y entrecruzada con DABCO

El DABCO se utilizó como agente entrecruzante y como grupo funcional en la síntesis de las membranas entrecruzadas, tal y como se describe en la Figura 5.4.2). Para ello, se utilizaron dos matraces de fondo redondo, en cada uno de los cuales se disolvió CMPSU (0,7g) en NMP (10 mL). En el primer matraz se añadió DABCO (en exceso) para evitar el entrecruzamiento de cadenas y

favorecer así la reacción de sustitución nucleófila a través de un único átomo de nitrógeno. La reacción se mantuvo en agitación durante 24 h a temperatura ambiente. En el segundo matraz se añadió DABCO (en defecto) para favorecer el entrecruzamiento. En este caso, la reacción se mantuvo durante 5 minutos a temperatura ambiente para evitar la formación del gel. Una vez transcurrido el tiempo indicado, ambas disoluciones se mezclaron directamente en una placa Petri de vidrio y se secó según el procedimiento anteriormente comentado (sección 5.3.2.2). La membrana resultante (C-PSU-DABCO-Cl) se sumergió en KOH 1M para obtener C-PSU-DABCO-OH.

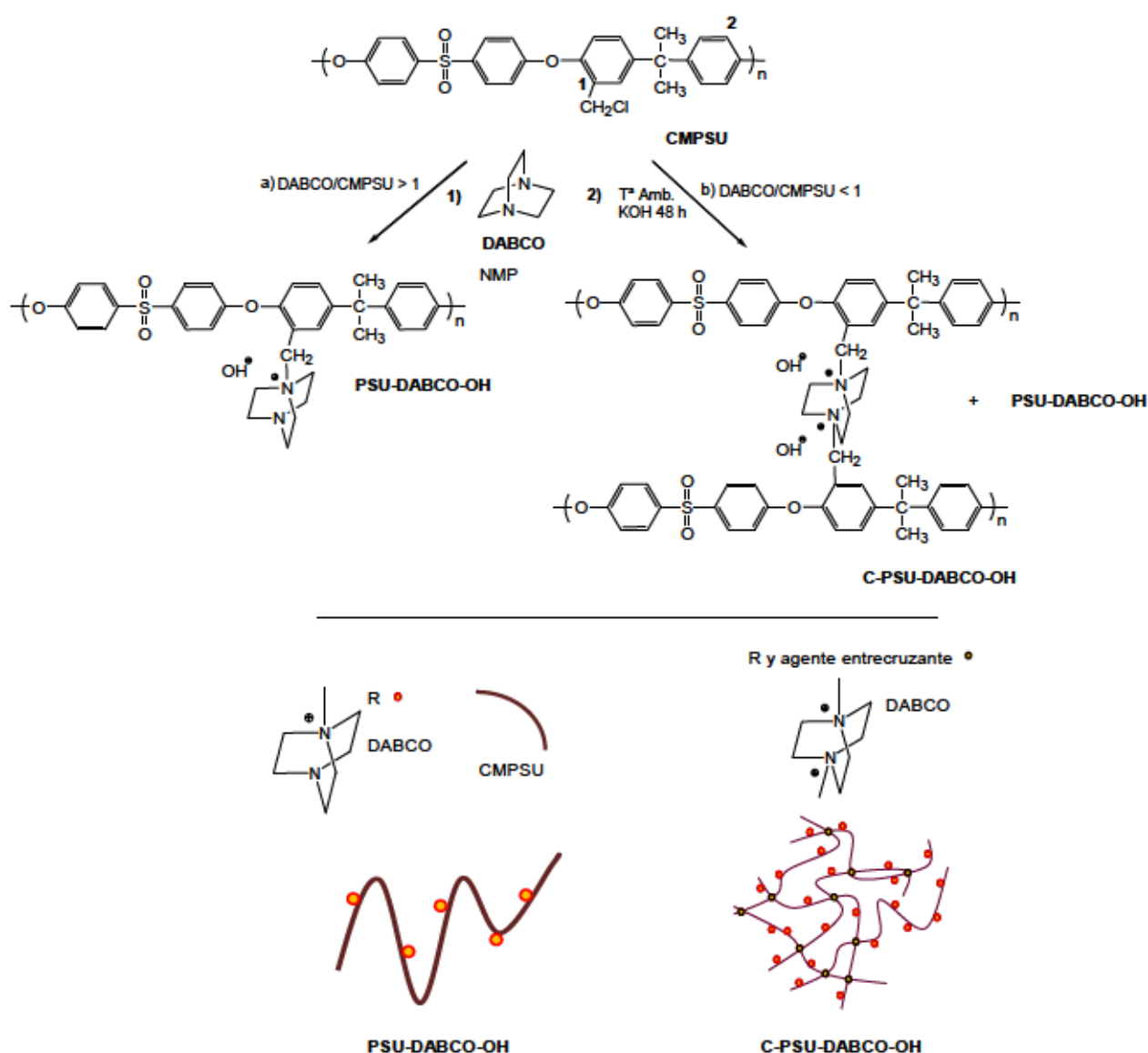


Figura 5.4. Síntesis de PSU-DABCO-OH y C-PSU-DABCO-OH.

En este capítulo se ha sintetizado una familia de membranas compuestas de polisulfona modificada con DABCO con diferentes GC (40-133%). Las membranas se nombrarán como PSU-DABCO-OH X%, donde X% indica el porcentaje de GC. Para evaluar el efecto del entrecruzamiento en el comportamiento de las membranas, se han sintetizado y caracterizado membranas entrecruzadas al 20% (el resto de los grupos clorometilo se han modificado con DABCO) con varios GC (40-133%). Las membranas obtenidas se denotan como C-PSU-DABCO-OH X%.

## 5.4. Resultados y discusión

A continuación se presentan los resultados más relevantes obtenidos con las membranas de intercambio aniónico sintetizadas en este capítulo. En primer lugar se expone la caracterización completa de las membranas modificadas con DABCO y, en segundo lugar, la caracterización de las membranas modificadas y entrecruzadas con DABCO.

### 5.4.1. Caracterización estructural de las membranas modificadas con DABCO

La elucidación de la estructura química de las especies implicadas en la preparación de las membranas de intercambio aniónico se llevó a cabo mediante RMN- $^1\text{H}$ . En la Figura 5.5 se muestran los espectros de PSU comercial y de CMPSU con un grado de clorometilación de 100%. Concretamente, en el espectro de PSU aparecen los picos correspondientes a los protones aromáticos ( $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$ , y  $H_4$ ) en el intervalo de desplazamiento químico ( $\delta$ ) comprendido entre 6,90 y 8,30 ppm mientras que la señal asociada a los grupos metilo ( $H_5$ ) se muestra a  $\delta = 1,78$  ppm. En el espectro de CMPSU se observa un pico característico del grupo clorometilo ( $H_6$ ) a  $\delta = 4,61$  ppm que no aparecía en el de PSU que confirma la presencia de estos grupos en el polímero. Además, la señal asociada al protón en posición *a* respecto al carbono que contiene el grupo clorometilo ( $H_7$ ) se desplaza a  $\delta = 7,59$  ppm como consecuencia de la reacción de clorometilación de PSU [25].

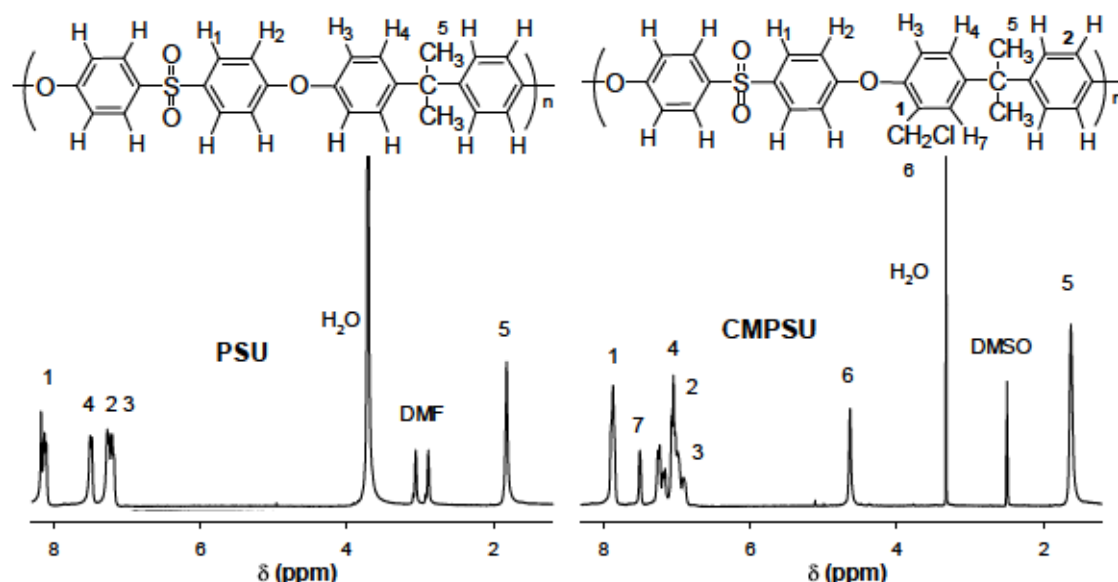


Figura 5.5. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  de PSU y CMPSU (disolventes: DMF- $d_7$  y DMSO- $d_6$ ).

La posición marcada como 1 en el polímero PSU presenta la mayor densidad electrónica, por lo que la sustitución electrofílica se favorece en este carbono [7,15]. Por otro lado, las posiciones que ocupan los protones  $H_1$  muestran una densidad electrónica muy baja, por lo que la reacción de clorometilación no está favorecida. Por esta razón, el pico correspondiente al protón  $H_1$  a  $\delta = 7,86$  ppm se utiliza como referencia en el cálculo del grado de clorometilación del polímero. Así, este parámetro se puede determinar a partir del espectro de RMN- $^1\text{H}$  (Figura 5.5) según la Ecuación 5.1:

$$GC = \frac{2A(H_6)}{A(H_1)} \cdot 100 \quad (5.1)$$

donde  $A(H_6)$  y  $A(H_1)$  son las integrales de los picos  $H_6$  y  $H_1$ , respectivamente.

Para verificar que la reacción modificación de PSU con DABCO había tenido lugar se analizaron los espectros de RMN- $^1\text{H}$  de las membranas. En la Figura 5.6 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de RMN- $^1\text{H}$  de una membrana PSU-DABCO-Cl. El pico  $H_6$  a  $\delta = 4,61$  ppm característico de los protones del grupo clorometilo, se desplazó ligeramente a  $\delta = 4,48$  ppm ( $H_{6'}$ ) en la membrana modificada. Además, se observaron las señales características del DABCO anclado al polímero ( $H_8$  y  $H_9$ ) a un desplazamiento  $\delta = 2,98$  ppm.

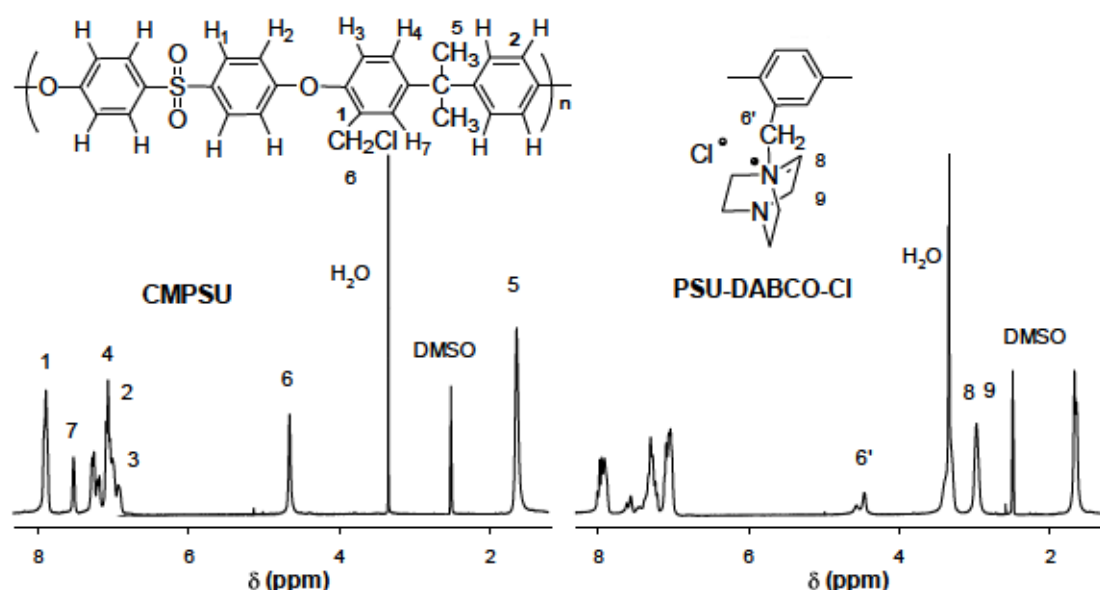


Figura 5.6. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  de CMPSU y PSU-DABCO-Cl (disolvente: DMSO- $d_6$ ).

Las membranas entrecruzadas con la diamina, no son solubles en ningún disolvente orgánico por lo que no se han podido caracterizar mediante RMN- $^1\text{H}$ .



#### 5.4.2. Propiedades térmicas: calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA)

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de las membranas basadas en PSU modificada con el grupo funcional DABCO se determinó mediante DSC. En la Tabla 5.1 se recogen los valores de  $T_g$  obtenidos para las membranas de PSU y PSU-DABCO-OH. En el caso de las membranas entrecruzadas, no se han podido observar con claridad los valores de  $T_g$ . Esto puede deberse al aumento de la temperatura durante el ensayo que favorece la formación de la fracción entrecruzada y, por tanto, los resultados no son concluyentes.

Tabla 5.1. Valores de  $T_g$  de las membranas PSU-DABCO-OH

Membrana	$T_g$ (°C)
PSU-DABCO-OH 133%	220
PSU-DABCO-OH 100%	210
PSU-DABCO-OH 86%	209
PSU-DABCO-OH 58%	196
PSU-DABCO-OH 40%	193
PSU	186

La polisulfona comercial Udel® muestra una  $T_g$  de 186 °C. Cuando este polímero se modifica con grupos DABCO, este valor de  $T_g$  aumenta. De esta manera, los valores de  $T_g$  registrados para PSU modificada con DABCO varían en el rango 193-220 °C cuando el porcentaje de grupos DABCO pasa de 40% a 133%. Este aumento puede deberse a la presencia de sustituyentes voluminosos (como el grupo DABCO) unidos covalentemente a la estructura polimérica, que impiden la movilidad de las cadenas, aumentando así la rigidez de la estructura polimérica.

Al comparar los valores recogidos de  $T_g$  con datos anteriormente publicados para PSU modificada con el grupo amonio cuaternario, la  $T_g$  es muy similar [6] (para PSU-TMA-OH 100% se registró un valor de  $T_g = 215$  °C). En esta membrana los grupos metilo del grupo funcional catiónico

aumentan la rigidez de la polisulfona, provocando así un aumento del valor de la temperatura de transición vítrea del polímero.

Se realizó un análisis termogravimétrico para evaluar la estabilidad térmica de las membranas. En la Figura 5.7A se muestran las curvas de TGA así como la derivada con respecto a la temperatura de cada una de estas curvas (DTG) de los polímeros PSU y CMPSU al 80% en atmósfera de aire. El polímero PSU muestra una elevada estabilidad térmica. Este comportamiento se atribuye a la estructura compuesta por anillos aromáticos rígidos [25]. Al introducir el grupo clorometilo en la estructura polimérica (CMPSU), la estabilidad térmica disminuye. En este caso se observan dos pérdidas de peso, la primera en torno a 350 °C asociada a la descomposición de los grupos metileno y la segunda alrededor de 460 °C asociada a la degradación de las cadenas poliméricas. En la Figura 5.7B aparecen, a modo de ejemplo, las curvas de TGA y DTG obtenidas en atmósfera de aire para las membranas PSU-DABCO-OH 86% y C-PSU-DABCO-OH 87%.

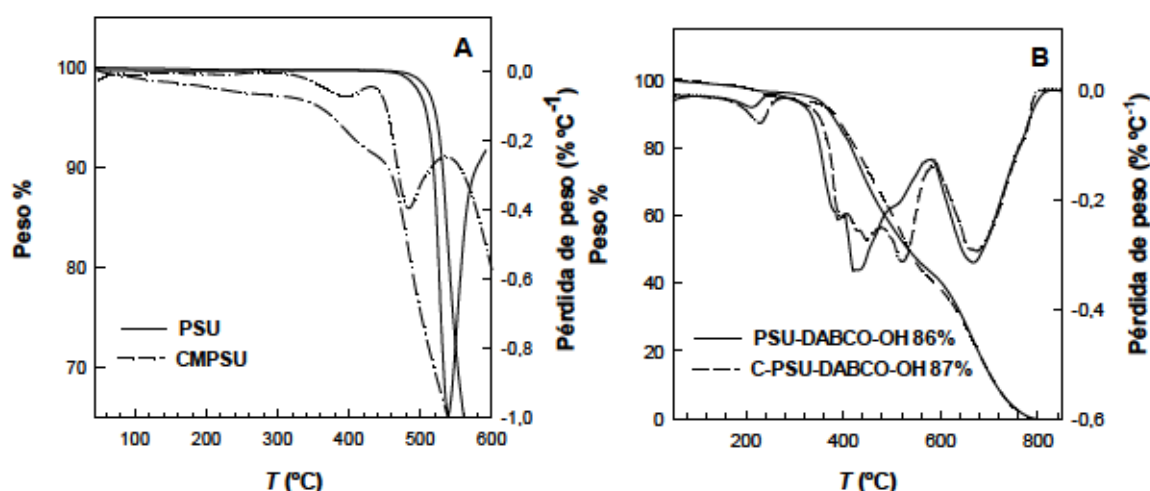


Figura 5.7. Curvas de TGA y DTG para las membranas A) PSU y CMPSU y B) PSU-DABCO-OH 86% y C-PSU-DABCO-OH 87% en atmósfera de aire.

En ambas membranas, las curvas muestran principalmente tres pérdidas de peso. En ambas membranas, las curvas muestran principalmente tres pérdidas de peso. La primera caída se produce entre 40 y 150 °C y se asocia a la pérdida del agua retenida en la membrana. La segunda caída tiene lugar entre 150 y 350 °C y corresponde a la descomposición de la diamina, utilizada como grupo funcional y, en las membranas entrecruzadas también como agente entrecruzante. La última pérdida de peso, por encima de 400 °C, se atribuye a la degradación de las cadenas poliméricas. La forma de estas curvas, así como los intervalos de temperatura donde tienen lugar las pérdidas de peso más significativas, son similares a las obtenidas con otras membranas modificadas con compuestos

nitrogenados tales como el amonio cuaternario [6] o el bencimidazolio [7]. En todos los casos, la pérdida del grupo funcional es la etapa determinante para evaluar el comportamiento térmico de estos materiales, ya que la membrana sin grupos catiónicos pierde sus propiedades electroquímicas.

Al examinar la segunda pérdida de peso (entre 150 y 350 °C), que se atribuye a la degradación del grupo funcional, es posible determinar la influencia del entrecruzamiento en la estabilidad térmica de las membranas. La Tabla 5.2 recoge los valores de la temperatura a la que comienza la descomposición térmica ( $T_{OD}$ , por sus siglas en inglés *Onset Decomposition Temperature*) y la temperatura a la que se produce la máxima velocidad de descomposición ( $T_{FD}$ , por sus siglas en inglés *Fastest Decomposition Temperature*) del grupo funcional de las membranas con y sin entrecruzamiento. Los valores de  $T_{OD}$  y  $T_{FD}$  no varían significativamente al aumentar el GC del polímero sin entrecruzar ya que la diferencia entre unas membranas y otras es el porcentaje de grupos funcionales pero no su naturaleza. En el caso de las membranas entrecruzadas, la descomposición de la diamina, tiene lugar a temperaturas ligeramente superiores. En este tipo de membranas el DABCO actúa también como agente entrecruzante y la descomposición térmica del mismo no está tan favorecida obteniéndose valores de  $T_{FD}$  ligeramente superiores, con una variación más pronunciada cuando el GC es alto, es decir, por encima del 80%.

Además, se observa una mejora en la estabilidad térmica asociada al entrecruzamiento, de acuerdo con los datos publicados para el polímero PEEK entrecruzado y modificado con DABCO para membranas de intercambio aniónico [21]. Si se comparan los resultados obtenidos con membranas análogas que contienen grupos TMA [6] (Tabla 5.2), ambos comportamientos son muy similares. Sin embargo, los valores de  $T_{OD}$  y  $T_{FD}$  obtenidos en membranas de polisulfona modificado con BIm o MIm son mayores debido probablemente, a la presencia del anillo heterocíclico en su estructura que se degrada con más dificultad.

Tabla 5.2. Parámetros térmicos y durabilidad térmica de las membranas no entrecruzadas y con entrecruzamiento con diferentes grupos funcionales

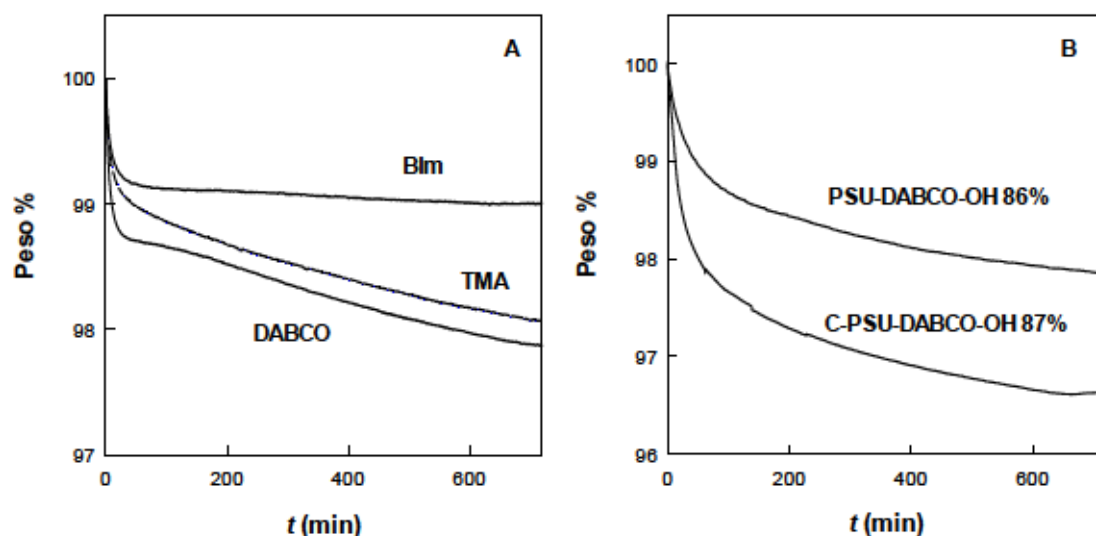
Membrana	$T_{OD}^a$ (°C)	$T_{FD}^a$ (°C)	Pérdida de peso <sup>a,b</sup> %
PSU-DABCO-OH 133%	188	209	-
PSU-DABCO-OH 100%	186	214	2,13
PSU-DABCO-OH 86%	178	210	2,15
PSU-DABCO-OH 58%	177	205	-
PSU-DABCO-OH 40%	195	197	-
C-PSU-DABCO-OH 133%	192	220	-
C-PSU-DABCO-OH 87%	195	225	3,37
C-PSU-DABCO-OH 40%	193	214	-
PSU-TMA-OH 100%	190	220	1,93
PSU-BIm-OH 100%	220	290	0,99
PSU-MIm-OH <sup>c</sup>	258	283	-

<sup>a</sup> Calculada a partir del ensayo en atmósfera de aire; <sup>b</sup>  $T = 100\text{ °C}$  y  $t = 12\text{ h}$ ; <sup>c</sup> [15].

Para determinar la durabilidad térmica de las membranas a temperatura elevada se realizó un análisis termogravimétrico isoterma a  $100\text{ °C}$  durante 12 horas en atmósfera de aire. En la Figura 5.8A se muestra la pérdida de peso en función del tiempo (curva cinética) registradas para membranas con diferentes grupos funcionales. La pérdida de peso para aquellas membranas que contienen grupos DABCO y TMA es del 2,13 y 1,93%, respectivamente. Sin embargo, para las membranas con grupos BIm, el porcentaje es inferior al 1,00% (Tabla 5.2). Cabe destacar que la principal pérdida de peso se observa al inicio de la curva cinética. Esto puede atribuirse al agua absorbida en las cadenas del polímero. Una vez que tiene lugar la pérdida del agua retenida en la membrana, el grupo bencimidazolío permanece prácticamente inalterable durante el resto del ensayo. En el caso de las aminas, TMA y DABCO, la caída inicial es más pronunciada pero una vez eliminada el agua se produce una pérdida de peso muy similar en ambas membranas atribuible a la descomposición del grupo funcional.



En la Figura 5.8B se muestra la curva cinética de la membrana entrecruzada C-PSU-DABCO-OH 87% y de la membrana sin entrecruzar PSU-DABCO-OH 86%. El porcentaje de pérdida de peso observado es del 3,37% y 2,15%, respectivamente. La membrana entrecruzada presenta una pérdida de peso ligeramente superior a la observada en la membrana sin entrecruzamiento. En este caso es reseñable la caída inicial observada en la membrana C-PSU-DABCO-OH 87% que corresponde al agua absorbida. Aunque una vez eliminada el agua, ambas membranas presentan una estabilidad similar.



**Figura 5.8.** Isotermas de A) PSU modificada con varios grupos funcionales (DABCO, TMA y BIm) con GC de 100% y B) PSU-DABCO-OH 86% y C-PSU-DABCO-OH 87% en atmósfera de aire a 100 °C.

#### 5.4.3. Determinación de la capacidad de intercambio iónico y capacidad de absorción de agua

El IEC de las membranas se ha determinado mediante volumetría ácido-base (véase sección 3.2.5.1 del Capítulo 3). Éste parámetro está directamente relacionado con el número de grupos intercambiables de la membrana por lo que aumentará con el porcentaje de grupos funcionales anclados al polímero. En la Tabla 5.3 se recogen los valores de IEC en función del GC para las membranas no entrecruzadas y entrecruzadas. En las membranas sin entrecruzamiento, se observa una variación de este parámetro desde 0,50 hasta 1,68 mmol g<sup>-1</sup> cuando el GC aumenta desde 40 hasta 100%. En las membranas con entrecruzamiento se ha obtenido una tendencia similar, el IEC aumenta con el porcentaje de grupos funcionales. Los valores de IEC de las membranas con DABCO son ligeramente superiores al obtenido con BIm, en un trabajo publicado en el grupo de investigación [7].



La capacidad de absorción de agua de las membranas modificadas con DABCO se expresa en porcentaje en peso y los valores obtenidos se muestran en la Tabla 5.3. El porcentaje de absorción de agua aumenta con el grado de clorometilación y por tanto, con el porcentaje de grupos funcionales. La naturaleza polar del grupo catiónico anclado a la cadena polimérica favorece la retención de agua de la membrana en comparación con la polisulfona sin modificar que tiene un carácter más hidrófobo. En el caso de los polímeros que contienen elevados grados de modificación, es decir, un grado de clorometilación por encima del 100%, la capacidad de absorción de agua es tan elevada que no es posible determinar el porcentaje de agua total absorbido por la membrana. Para un grado de clorometilación alrededor del 100%, las membranas modificadas con DABCO (PSU-DABCO-OH) exhibieron un porcentaje de absorción de agua muy elevado (122,7%) en comparación con la membrana modificada con BIm (9,9%) [7]. Esta diferencia tan acusada se puede atribuir a la presencia de dos átomos de nitrógeno en la estructura bicíclica del DABCO que favorecen la absorción de agua debido a la mayor polaridad del heteroátomo comparada con la de las cadenas hidrocarbonadas. El grupo bencimidazolio presenta un anillo bencénico muy hidrófobo unido a un heterociclo aromático pentagonal que justificaría la menor capacidad de absorción de agua que presenta con respecto al DABCO. Otra diferencia importante al comparar DABCO y BIm es que el primero se trata de un anillo bicíclico y el bencimidazolio no. Esto puede dar lugar a una capacidad de retención de agua mayor por parte de la estructura con dos ciclos conteniendo las moléculas de agua entre ambos.

Para determinar la influencia del entrecruzamiento en las membranas con DABCO la capacidad de absorción de agua se evaluó para C-PSU-DABCO-OH a distintos GC (Tabla 5.3). Al variar el grado de clorometilación desde 40% hasta 133%, la capacidad de absorción de agua aumenta hasta alcanzar un porcentaje de 34,70%. Al comparar estos valores con los obtenidos para membranas sin entrecruzar, se consigue disminuir la absorción de agua en todos los casos. El caso más destacado se da para un GC del 133%, donde la membrana análoga sin entrecruzar presenta una capacidad de absorción de agua tan elevada que no ha sido posible su determinación. Por tanto, la estabilidad dimensional de las membranas entrecruzadas mejora considerablemente.

La capacidad de absorción de agua de las membranas entrecruzadas se determinó también a 30 y 60 °C. En las membranas con un GC bajo, del 40%, la capacidad de absorción de agua no varía significativamente ya que los valores obtenidos a 30 y 60 °C fueron 13,40 y 14,40%, respectivamente. Sin embargo, en el caso de C-PSU-DABCO-OH 133%, la capacidad de absorción de agua aumenta hasta porcentajes del 43,40% a 30 °C y 38,90% a 60 °C. Cabe destacar de estos últimos resultados que, incluso a temperaturas más elevadas, siempre se consigue mejorar la

estabilidad dimensional (para membranas sin entrecruzar el porcentaje máximo registrado a temperatura ambiente era 178,60%).

**Tabla 5.3.** Capacidad de absorción de agua a temperatura ambiente e IEC de AEMs

Membrana	Agua Absorbida <sup>b</sup> %	IEC (mmol g <sup>-1</sup> )
PSU-DABCO-OH 133%	-	-
C-PSU-DABCO-OH 133%	34,70	1,17
PSU-DABCO-OH 110%	178,60	-
PSU-DABCO-OH 100%	122,70	1,68
PSU-DABCO-OH 86%	65,90	1,24
C-PSU-DABCO-OH 86%	34,70	1,04
PSU-DABCO-OH 58%	39,30	1,05
PSU-DABCO-OH 40%	16,90	0,50
C-PSU-DABCO-OH 40%	14,40	0,64
PSU-BIm-OH 100% <sup>a</sup>	9,90	0,84

<sup>a</sup> [7]; <sup>b</sup>  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### 5.4.4. Estudio de las propiedades mecánicas

La presencia de disolventes orgánicos, el aumento de la temperatura y la cantidad de agua retenida en las membranas influyen considerablemente en las propiedades mecánicas de las mismas [26]. En este capítulo, se determina la resistencia a tracción de las membranas modificadas con DABCO con y sin entrecruzamiento para evaluar: (i) el efecto del número de grupos funcionales anclados a la cadena polimérica, (ii) el efecto del contraión ( $-\text{Cl}^-$  o  $-\text{OH}^-$ ) próximo al grupo catiónico y (iii) la influencia que ejerce el entrecruzamiento en las propiedades mecánicas del material.

#### 5.4.4.1. Resistencia a tracción y deformación a rotura

La resistencia a tracción de las membranas con y sin entrecruzamiento se ha determinado mediante ensayos de tracción. Los valores se recogen en la Tabla 5.4. Los valores de resistencia a tracción decrecen a medida que aumenta el porcentaje de grupos funcionales. Esta tendencia se observa tanto en las membranas entrecruzadas como en las no entrecruzadas. El DABCO es un grupo funcional bastante voluminoso que, en principio debería impartir rigidez a la membrana, sin embargo, las membranas con mayor grado de modificación son las que presentan menor rigidez. Este fenómeno podría explicarse en base a la cantidad de agua retenida en la membrana por los grupos catiónicos, tal y como se describió en el apartado 5.4.3 de este capítulo, que ejerce un efecto plastificante en el material.

Para entender mejor las propiedades de los ionómeros, es interesante estudiar además el comportamiento de los polímeros modificados en base al tipo de contraión. En este contexto, las membranas en forma  $\text{Cl}^-$  muestran valores más altos de resistencia a tracción que las obtenidas en forma  $\text{OH}^-$  (Tabla 5.4). La diferencia de tamaño entre el anión  $\text{OH}^-$  y  $\text{Cl}^-$  contribuye al cambio en el entorno que se relaciona directamente con una menor hidratación en la forma clorada. Luego, la mayor cantidad de moléculas de agua en la membrana en forma  $\text{OH}^-$  ejercería un efecto plastificante mayor que en la membrana clorada que justificaría este comportamiento. De forma que la presencia de agua (elevada constante dieléctrica,  $\epsilon = 79$  a  $25^\circ\text{C}$ ) reduce las fuerzas de van der Waals entre las cadenas poliméricas en las membranas dando lugar a una reducción de la rigidez. Narducci *et al.* [27] realizaron un estudio de las propiedades mecánicas de membranas compuestas de PSU modificada con DABCO e iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{OH}^-$  como contra aniones. Los valores de resistencia a tracción obtenidos para un GC del 76% son acordes con los resultados comentados anteriormente, observándose valores mayores en las membranas cloradas.

La deformación a rotura varía significativamente cuando el anión es modificado de  $\text{Cl}^-$  a  $\text{OH}^-$  en todas las membranas estudiadas. Las membranas que contienen el ión hidróxido como contraión muestran valores más bajos de deformación a rotura que las que presentan el ión cloruro. Una tendencia similar fue observada por Narducci *et al.* [27] con membranas análogas de PSU. Cuando el porcentaje de grupos funcionales aumenta, la ductilidad de las membranas cloradas decrece. En cambio, este efecto es de poca relevancia en las membranas en forma hidróxido. Probablemente, esto es debido a que los valores alcanzados en estas membranas son muy bajos.

Respecto a la influencia que presenta el entrecruzamiento en los valores de resistencia a tracción y deformación a rotura, el valor máximo de resistencia a tracción se ha alcanzado con las membranas entrecruzadas que contienen bajos GC en la forma clorada. En estas membranas, el



valor de deformación a rotura es menor en comparación con las membranas sin entrecruzar. De manera que, la membrana C-PSU-DABCO-Cl 40% muestra un comportamiento rígido (un valor de deformación a rotura alrededor del 3,5%) mientras que su análoga sin entrecruzar, es decir, PSU-DABCO-Cl 40% presenta un comportamiento dúctil (valor de deformación en torno al 18%). En las membranas entrecruzadas el movimiento de cadenas está desfavorecido y la rigidez del material aumenta. La capacidad de absorción de agua de estas membranas es menor que en sus homólogas sin entrecruzar, hecho que justifica también sus mayores valores de resistencia a tracción.

**Tabla 5.4.** Valores de resistencia a tracción para las membranas con y sin entrecruzamiento

Membrana	TS <sup>a</sup> (MPa)
C-PSU-DABCO-Cl 40%	55±0,8
C-PSU-DABCO-OH 40%	15±0,8
C-PSU-DABCO-Cl 87%	23±1,2
C-PSU-DABCO-OH 87%	13±0,3
PSU-DABCO-Cl 40%	46±1,7
PSU-DABCO-OH 40%	20±1,7
PSU-DABCO-Cl 86%	26±0,9
PSU-DABCO-OH 86%	18±2,6
PSU-DABCO-Cl 76% <sup>b</sup>	37
PSU-DABCO-OH 76% <sup>b</sup>	24

<sup>a</sup> T = 30 °C; <sup>b</sup> [27].

#### 5.4.5. Determinación de la conductividad iónica de las membranas en disolución alcalina mediante espectroscopía de impedancia (IS)

La conductividad iónica de las membranas en la forma hidróxido ha sido determinada mediante espectroscopía de impedancia. La celda de conductividad utilizada presenta dos compartimentos comunicados entre sí a través de un orificio donde se coloca la membrana (véase

Figura 3.2). Estos compartimentos contienen una disolución de hidróxido de potasio cuya concentración varía de  $10^{-4}$  a  $10^{-1}$  M para garantizar la hidratación total de la membrana tal y como se describe en el Capítulo 3.

En la Figura 5.9 se muestra, a modo de ejemplo, el diagrama de Nyquist que es la representación de  $-Z_{\text{img}}$  frente a  $Z_{\text{real}}$  para una membrana de PSU modificada con DABCO (PSU-DABCO-OH 86%) y una membrana entrecruzada (C-PSU-DABCO-OH 87%). Se distinguen dos semicírculos asociados a dos procesos de relajación diferentes para el sistema electrolito-membrana. El semicírculo de alta frecuencia (HFA) no intercepta con el origen, indicando la existencia de un elemento resistivo ( $R_1$ ) en serie con los otros dos procesos y que está relacionado con el electrolito (disolución acuosa de KOH). El semicírculo de baja frecuencia (LFA) se asocia a la membrana que contiene al electrolito líquido embebido en ella [28]. Para reproducir el HFA, se ha considerado un circuito paralelo ( $R_2C_1$ ). Sin embargo, el semicírculo localizado a bajas frecuencias (LFA) se ha ajustado a un elemento de Warburg ( $W_{s1}$ ) en paralelo a una resistencia ( $R_3$ ). El circuito equivalente propuesto asociado con el sistema membrana-electrolito se muestra en la parte superior de la Figura 5.9.

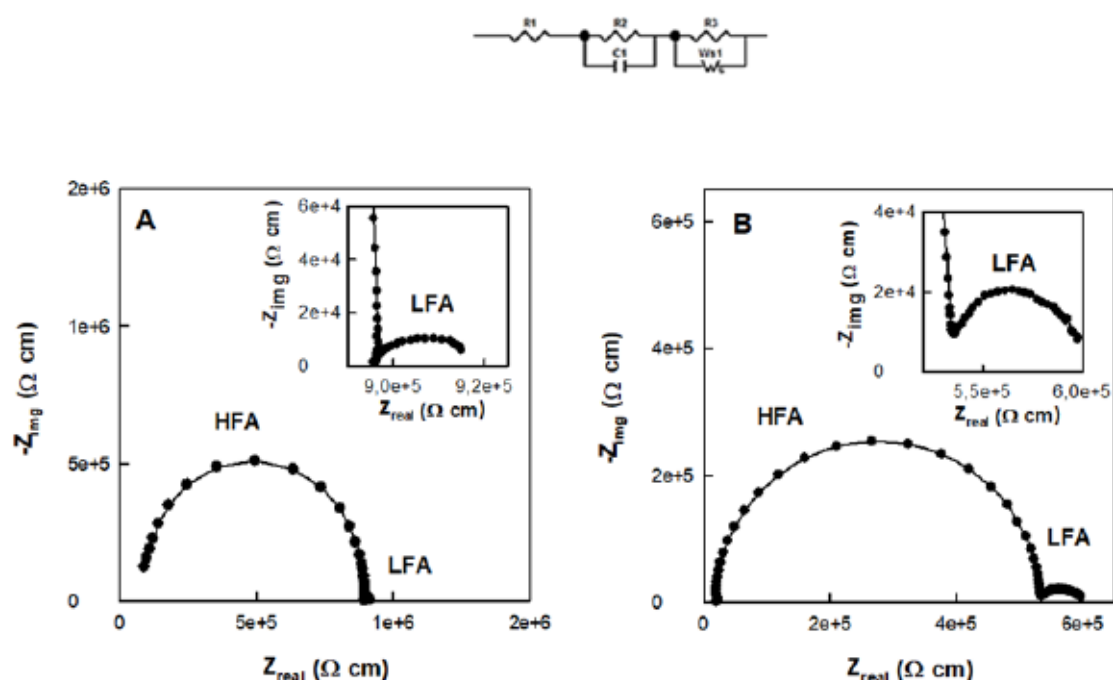


Figura 5.9. Diagrama de Nyquist de la membrana A) PSU-DABCO-OH 86% y B) C-PSU-DABCO-OH 87% a temperatura ambiente y  $[\text{KOH}] = 10^{-3}$  M y circuito equivalente asociado al sistema electrolito-membrana.

Según los trabajos publicados con anterioridad para sistemas análogos [7,28], la conductividad iónica de las membranas modificadas con DABCO se ha determinado a un valor de



frecuencia de  $10^{-2}$  Hz ya que está dentro del intervalo asociado con la membrana. Este comportamiento es similar para todas las membranas estudiadas.

La influencia de la concentración del electrolito (KOH) en la conductividad iónica de las membranas sin entrecruzar a diferentes grados de clorometilación se muestra en la Figura 5.10A a medida que la concentración de KOH aumenta (desde  $10^{-4}$  hasta  $10^{-1}$  M) la conductividad iónica de las membranas ( $\sigma_m$ ) también lo hace. Luego, la disolución alcalina presente en la celda de conductividad influye notablemente en las propiedades electroquímicas del material [7,28,29,30] ya que el electrolito líquido queda embebido en la membrana.

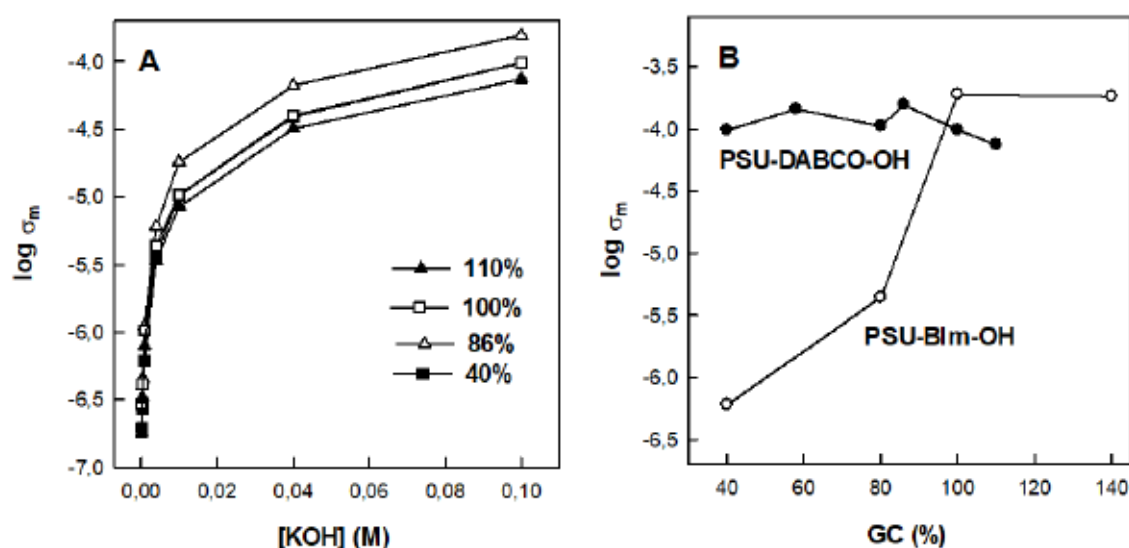


Figura 5.10. A) Variación de la conductividad iónica de la membrana a temperatura ambiente en función de la concentración de KOH para PSU-DABCO-OH con diferentes GC y B) Evolución de la conductividad iónica de la membrana a temperatura ambiente variando el GC a una concentración de [KOH] =  $10^{-1}$  M para PSU modificadas con DABCO y BIm [7].

En la Figura 5.10B se muestra como varía la conductividad iónica de las membranas PSU-DABCO-OH y PSU-BIm-OH en función del grado de clorometilación a una concentración de KOH de  $10^{-1}$  M. Cuando el número de grupos funcionales aumenta en las membranas con BIm, su conductividad iónica mejora, aumentando su valor en más de dos órdenes de magnitud cuando el GC aumentaba desde 40 a 140%. Sin embargo, no se observan variaciones tan significativas en las membranas modificadas con DABCO en el rango de GC entre 40 y 110%. De forma que, membranas poco modificadas presentan valores de conductividad muy similares a los obtenidos con membranas con grados de modificación elevados (Figura 5.10A). En la Tabla 5.5 se recogen los valores de conductividad iónica obtenidos para diferentes AEMs. El valor máximo de conductividad iónica alcanzado ha sido a un GC del 86%. Una vez que el GC sobrepasa el 100%, la conductividad

iónica disminuye. Este hecho puede deberse al efecto estérico de los grupos DABCO localizados en la posición 2 del anillo. En trabajos previos [7], la conductividad iónica de las membranas de PSU modificadas con BIm estaba muy influida por el número de grupos funcionales (Figura 5.10B).

Tabla 5.5. Valores de conductividad iónica de las membranas sin entrecruzar

Membrana	$\sigma_m^a$ (mS cm <sup>-1</sup> )
PSU-DABCO-OH 133%	-
PSU-DABCO-OH 110%	0,07
PSU-DABCO-OH 100%	0,10
PSU-DABCO-OH 86%	0,16
PSU-DABCO-OH 58%	0,14
PSU-DABCO-OH 40%	0,10
PSU-BIm-OH 100% <sup>b</sup>	0,19
PSU-TMA-OH 100% <sup>c</sup>	0,09
Selemion	0,02

<sup>a</sup> Temperatura ambiente,  $f = 10^2$  Hz y  $[KOH] = 10^{-1}$  M; <sup>b</sup> [7]; <sup>c</sup> [6]

Además, se ha determinado la conductividad iónica de la membrana de intercambio aniónico comercial conocida como Selemion, para utilizarlo como material de referencia. El valor de conductividad iónica de esta membrana comercial a temperatura ambiente en una disolución de KOH  $10^{-1}$  M es de 0,02 mS cm<sup>-1</sup>. Este resultado revela que: (i) las membranas modificadas con DABCO presentan una elevada conductividad iónica y (ii) el método experimental utilizado en este capítulo para medir las propiedades electroquímicas de las membranas [6,7,28,29,31] permite hacer un estudio comparativo del comportamiento de los materiales bastante exhaustivo aunque los valores que se obtienen son más bajos que los alcanzados con otras celdas de conductividad.

Para conocer el comportamiento que presentan estos materiales a temperaturas superiores a temperatura ambiente y poder elucidar el mecanismo de conducción de los iones hidróxido a través de la membrana, se han determinado los valores de conductividad en un intervalo de temperatura comprendido entre 30 y 80 °C. Se comprobó que la variación de la conductividad iónica de la

membrana con la temperatura seguía un comportamiento tipo Arrhenius, observándose una relación lineal al representar el  $\ln \sigma_m$  frente a  $1/T$ , que permitía la determinación inmediata del valor de la energía de activación del proceso. Así, se ha obtenido una energía de activación asociada al transporte de iones  $\text{OH}^-$  a través de la membrana de  $21 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Este valor es similar al obtenido para membranas de intercambio aniónico con bencimidazolio [7] ( $21\text{-}27 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) pero mayor que el que se registró para membranas de intercambio protónico como el Nafion 117 [7] ( $12 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) utilizado como material de referencia. Estas diferencias entre las membranas de intercambio aniónico y protónico se pueden atribuir al coeficiente de difusión de los iones ya que el valor para el  $\text{H}^+$ , es cuatro veces mayor que el de  $\text{OH}^-$ .

Si se compara el diagrama de Nyquist de las membranas modificadas con el obtenido para membranas modificadas y entrecruzadas (Figura 5.9A y B), la morfología de los semicírculos es similar. Como se ha comentado anteriormente, ambos semicírculos se ajustaron al circuito equivalente mostrado en la Figura 5.9.

Los valores de conductividad iónica de las membranas entrecruzadas con diferentes grados de clorometilación se recogen en la Tabla 5.6. A diferencia de las membranas sin entrecruzamiento, el grado de modificación en este caso ejerce una influencia importante en la conductividad iónica. De forma que, al variar el GC desde el 40 al 133%, el valor de conductividad iónica aumenta más del triple su valor.

Tabla 5.6. Valores de conductividad iónica de las membranas entrecruzadas

Membrana	$\sigma_m^a$ ( $\text{mS cm}^{-1}$ )
C-PSU-DABCO-OH 133%	0,17
C-PSU-DABCO-OH 87%	0,13
C-PSU-DABCO-OH 40%	0,05

<sup>a</sup> Temperatura ambiente,  $f = 10^2 \text{ Hz}$  y  $[\text{KOH}] = 10^{-1} \text{ M}$ .

A pesar de que las membranas entrecruzadas y con bajos GC muestran valores de conductividad iónica menores si se compara con la membrana sin entrecruzar, cuando el porcentaje de grupos DABCO es elevado ( $\text{GC} = 133\%$ ) la conductividad iónica de la membrana con entrecruzamiento es elevada y, sin embargo, la membrana no entrecruzada con ese grado de clorometilación era tan frágil que no pudo caracterizarse electroquímicamente. Por tanto, se ha

obtenido una mejora en la conductividad iónica para las membranas con entrecruzamiento respecto a las no entrecruzadas, además de lograr restringir la absorción de agua (tal y como se refleja en los porcentajes de capacidad de absorción de agua). Aunque el entrecruzamiento de cadenas de polímero puede restringir la movilidad de los iones  $\text{OH}^-$  este efecto se contrarresta ya que: (i) se favorece la proximidad de los iones mejorando la conductividad iónica [21] y (ii) se consigue modificar en un porcentaje más elevado manteniendo la estabilidad dimensional.

#### 5.4.6. Estudio de la estabilidad alcalina

Para asegurar que la membrana de intercambio aniónico se pueda utilizar en la pila de combustible como electrolito, ésta debe ser estable en medio básico. La mayoría de los cationes (como los grupos amonio cuaternario) utilizados en la preparación de este tipo de membranas se degradan con el tiempo cuando están en contacto con disoluciones básicas, hecho que repercute directamente en el tiempo de vida de la pila de combustible. En este contexto, la estabilidad alcalina de las AEMs se evalúa determinando el número de grupos funcionales que permanecen unidos al polímero después de tratarlas en disolución acuosa de KOH 1 M durante días. La Figura 5.11 muestra la variación del número de grupos funcionales que permanecen anclados sin alterar en membranas que contienen DABCO, TMA y BIm con el tiempo de tratamiento en disolución alcalina.

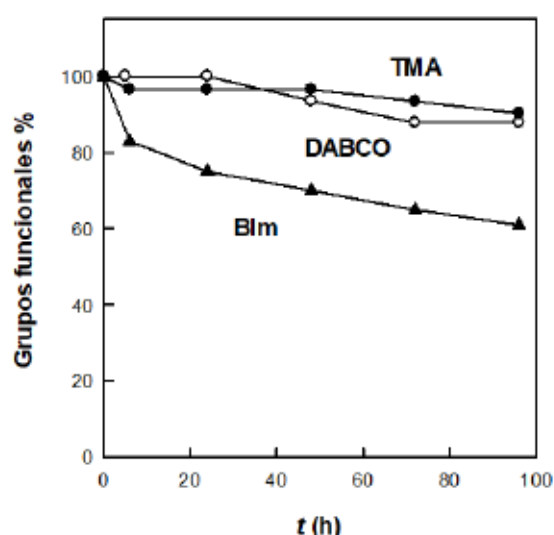


Figura 5.11. Estabilidad alcalina de las membranas no entrecruzadas y modificadas (GC = 100%) con DABCO (○), TMA (●) y BIm (▲) [7].



Las membranas modificadas con aminas como el TMA o el DABCO presentan una elevada estabilidad alcalina a lo largo del tiempo. Sin embargo, los grupos BIm son más inestables a lo largo del tiempo [7].

El hecho de que los grupos DABCO presenten elevada estabilidad alcalina puede deberse a varias razones. En primer lugar, el impedimento estérico por parte de este grupo funcional de adquirir una conformación antiperiplanar que es necesaria para que se lleve a cabo la eliminación de Hofmann [32]. En segundo lugar, el DABCO es una base fuerte ( $pK_a = 8,80$ ). Su alta basicidad puede implicar que la disociación del ión hidróxido del grupo catiónico sea más fácil y, por lo tanto, minimiza el ataque del  $\text{OH}^-$ . Finalmente, la presencia de dos átomos de nitrógeno en la estructura del DABCO puede estabilizar la carga positiva de forma que previene la degradación del polímero. Al comparar con el grupo TMA, la ausencia de hidrógenos en posición  $\beta$  impide la eliminación de Hofmann. Además, la elevada basicidad de este grupo ( $pK_a = 9,75$ ) puede explicar la estabilidad de las membranas modificadas. Estos resultados, son acordes con los cálculos de la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) realizado por Long *et al.* [33] en membranas de intercambio aniónico. En este estudio es importante destacar que, probablemente, la principal causa de degradación de catión sea la eliminación de Hofmann. Las barreras de energía calculadas están muy influidas por la longitud de la cadena de átomos de carbono y el número de hidrógenos susceptibles de sufrir degradación. Finalmente, en el caso del grupo BIm, éste contiene una posición altamente reactiva (C2) susceptible de sufrir un ataque nucleófilo por parte del ión  $\text{OH}^-$  y, como consecuencia, el grupo funcional se degrada en presencia de disolución alcalina [7]. Long y Pivovar [34] probaron que la presencia de sustituyentes en dicha posición desfavorecía la apertura del anillo pentagonal y como desenlace, la degradación completa del mismo.

La estructura química de las membranas entrecruzadas no puede analizarse mediante RMN- $^1\text{H}$  y, por esa razón, para evaluar la estabilidad alcalina de las membranas, se ha determinado la evolución de la conductividad iónica de las mismas al ser tratadas en KOH 1M a diferentes tiempos (48-120 h). La Figura 5.12 representa, a modo de ejemplo, la variación de la conductividad iónica de la membrana C-PSU-DABCO-OH 87% ( $\sigma_m$ ) frente al tiempo. Las medidas se realizaron en la celda de conductividad que contiene la disolución de electrolito (KOH) tal y como se describió en el apartado 5.4.5, y la concentración de las disoluciones utilizadas varía de  $10^{-4}$  a  $10^{-1}$  M. Tal y como se muestra en esta figura, no se aprecian variaciones significativas en la conductividad iónica a lo largo del tiempo. Este comportamiento se aprecia en todas las disoluciones de KOH empleadas para realizar las medidas.



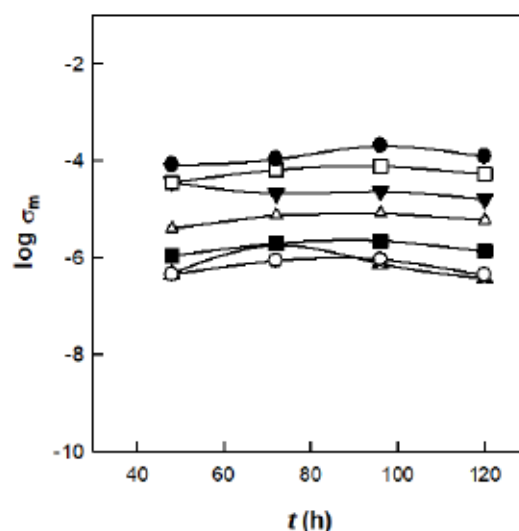


Figura 5.12. Conductividad iónica de la membrana C-PSU-DABCO-OH 87% tratada en KOH 1M en función del tiempo. Las medidas se llevaron a cabo a temperatura ambiente y a las concentraciones de KOH:  $10^{-4}$  (▲),  $4 \cdot 10^{-4}$  (○),  $10^{-3}$  (■),  $4 \cdot 10^{-3}$  (Δ),  $10^{-2}$  (▼),  $4 \cdot 10^{-2}$  (□) y  $10^{-1}$  (●) M.

#### 5.4.7. Curva de polarización en monocelda

Se ha estudiado el comportamiento en monocelda de las membranas sintetizadas con y sin entrecruzamiento que mejores propiedades mecánicas y electroquímicas presentaban. En la Figura 5.13 se muestran las curvas de polarización (negro) y de potencia (rojo) registradas para las membranas PSU-DABCO-OH 80% y C-PSU-DABCO-OH 80% a 70 °C y 100% de humedad relativa. El voltaje a circuito abierto (OCV, por sus siglas en inglés) en monocelda es de 1,02 y 1,03 V, respectivamente. La diferencia observada con respecto al potencial estándar teórico, que es 1,24 V, se asocia con el paso de combustible a través de la membrana (*crossover*). En ambas membranas, la curva de polarización presenta tres caídas representativas. Inicialmente se observa un descenso brusco en el potencial, a bajas densidades de corriente generadas por la pila, asociado a la cinética lenta de las reacciones electroquímicas que se producen en el dispositivo que se denomina pérdida por activación. Desde 5,1 mA cm<sup>-2</sup> la caída de potencial es menos acusada debido a la resistencia interna de la pila. Esta segunda caída se relaciona con las pérdidas óhmicas de las membranas. Finalmente, a altas densidades de corriente, tiene lugar la disminución del potencial debido a las pérdidas por concentración [35,36]. El comportamiento en monocelda se ha realizado a distintas temperaturas comprendidas entre 50 y 80 °C. La morfología de las curvas es muy similar para todas las temperaturas estudiadas. Cabe destacar que a medida que la temperatura aumenta, el rendimiento de la membrana mejora hasta alcanzar 70 °C. Este comportamiento es debido a la naturaleza de la

membrana que actúa como conductor iónico. Por encima de esta temperatura, predomina el proceso de deshidratación de la membrana y el rendimiento empeora. En ambas membranas, la temperatura óptima a la cual se alcanza el máximo de densidad de potencia ( $18,4$  y  $34,2 \text{ mW cm}^{-2}$ , respectivamente) y de densidad de corriente ( $55,2$  y  $105,0 \text{ mA cm}^{-2}$ ) es de  $70^\circ\text{C}$ .

Los valores máximos de densidad de potencia obtenidos para las membranas PSU-DABCO-OH 80% y C-PSU-DABCO-OH 80% a  $70^\circ\text{C}$  y 100% de humedad relativa son  $18,4$  y  $34,2 \text{ mW cm}^{-2}$  respectivamente. El valor obtenido con la membrana entrecruzada es mucho mayor. La influencia que ejerce el entrecruzamiento de cadenas de polímero en las prestaciones de la membrana en monocelda queda patente con este resultado. Si se comparan los resultados obtenidos con datos publicados para otras AEMs, Liu *et al.* obtuvieron un máximo de densidad de potencia ( $52,0 \text{ mW cm}^{-2}$ ) para la poli (éter sulfona) entrecruzada con imidazolio a  $60^\circ\text{C}$  y 100% de HR [37]. Las membranas entrecruzadas y modificadas con sales de pirrolidonio cuaternario mostraron una densidad de potencia entre  $80$  y  $90 \text{ mW cm}^{-2}$  [38]. A partir de estos resultados se puede extraer que, las membranas modificadas con DABCO preparadas en este capítulo pueden ser usadas como electrolitos sólidos en pilas de combustible de hidrógeno. Aunque teniendo en cuenta que el rendimiento de una sola celda depende, no sólo de la membrana en sí, sino también de las condiciones operativas y del ensamblaje en la MEA, es necesario realizar estudios adicionales.

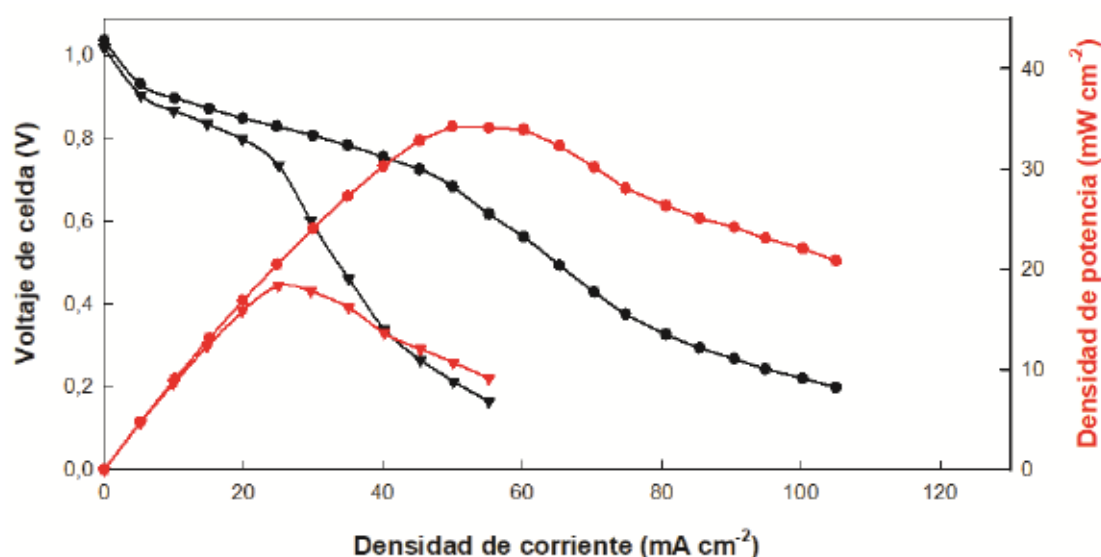


Figura 5.13. Curvas de polarización y densidad de potencia obtenidas para las membranas PSU-DABCO-OH 80% ( $\blacktriangledown$ ) y C-PSU-DABCO-OH 80% ( $\bullet$ ) a  $70^\circ\text{C}$  y 100% de HR.

## 5.5. Conclusiones

- I. Se han sintetizado con éxito membranas de intercambio aniónico basadas en polisulfona modificadas con DABCO y membranas en las que esta diamina actúa, no sólo como grupo funcional, sino también como agente entrecruzante.
- II. Tanto la polisulfona entrecruzada como sin entrecruzar mostraron una elevada estabilidad térmica a la temperatura de operación de las pilas de combustible que utilizan electrolitos poliméricos sólidos ( $T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).
- III. La capacidad de absorción de agua aumentó con el número de grupos funcionales presentes en la membrana. Este aumento fue menos pronunciado en las membranas entrecruzadas en las que pudo controlarse la absorción de agua, manteniéndose así su estabilidad dimensional.
- IV. Las membranas entrecruzadas en forma clorada con un grado de clorometilación bajo son las que presentan un valor de resistencia a tracción mayor ya que la absorción de agua no está tan favorecida como en el resto de membranas.
- V. La conductividad iónica de las membranas no entrecruzadas está fuertemente influida por el grado de modificación obteniéndose un valor máximo en membranas con grados de modificación ligeramente inferiores al 100%. Sin embargo, las membranas entrecruzadas con grados de modificación mayores del 100% presentaron elevados valores de conductividad iónica, alcanzándose un valor máximo de  $0,17\text{ mS cm}^{-1}$  para C-PSU-DABCO-OH 133%.
- VI. Las membranas con y sin entrecruzamiento, presentaron una elevada estabilidad química en medio alcalino.
- VII. El ensayo en monocelda para la membrana entrecruzada C-PSU-DABCO-OH 80% registró un valor máximo de potencia y densidad de corriente de  $34\text{ mW cm}^{-2}$  y  $105\text{ mA cm}^{-2}$ , respectivamente a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  y 100% de humedad relativa. Por tanto, puede proponerse como electrolito sólido en pilas de combustible de baja temperatura.

## 5.6. Bibliografía

- [1] D. R. Dekel, Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources* 375 (2018) 158-169.
- [2] L. Zhu, J. Pan, C. M. Christensen, B. Lin, M. A. Hickner, Functionalization of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)s with hindered fluorine side chains for anion exchange membranes, *Macromolecules* 49 (2016) 3300-3309.
- [3] Y. Gong, X. F. Liao, J. Xu, D. Chen, H. Zhang, Novel anion-conducting interpenetrating polymer network of quaternized polysulfone and poly(vinyl alcohol) for alkaline fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 5816-5823.
- [4] L. Zeng, T. S. Zhao, L. An, G. Zhao, X. H. Yan, Physicochemical properties of alkaline doped polybenzimidazole membranes for anion exchange membrane fuel cells, *J. Membr. Sci.* 493 (2015) 340-348.
- [5] C. Wang, C. Xu, B. Shen, X. Zhao, J. Li, Stable poly(arylene ether sulfone)s anion exchange membranes containing imidazolium cations on pendant phenyl rings, *Electrochim. Acta* 190 (2016) 1057-1065.
- [6] M. T. Pérez-Prior, T. García-García, A. Várez, B. Levenfeld, Preparation and characterization of ammonium-functionalized polysulfone/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite membranes, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 5893-5903.
- [7] M. T. Pérez-Prior, A. Várez, B. Levenfeld, Synthesis and characterization of benzimidazolium-functionalized polysulfones as anion-exchange membranes, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 53 (2015) 2363-2373.
- [8] Y. Li, A. C. Jackson, F. L. Beyer, D. M. Knauss, Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) blended with poly(vinylbenzyl chloride)-b-polystyrene for the formation of anion exchange membranes, *Macromolecules* 47 (2014) 6757-6767.
- [9] B. Zhang, L. Li, G. He, F. Gai, F. Zhang, Imidazolium functionalized polysulfone electrolyte membranes with varied chain structures: a comparative study, *RSC Adv.* 6 (2016) 31336-31346.
- [10] J. Choi, Y. J. Byun, S. Y. Lee, J. H. Jang, D. Henkensmeier, S. J. Yoo, S. A. Hong, H. J. Kim, Y. E. Sung, J. S. Park, Poly(arylene ether sulfone) with tetra(quaternary ammonium) moiety in the polymer repeating unit for application in solid alkaline exchange membrane fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy* 39 (2014) 21223-21230.



- [11] J. E. Harris, In *Engineering Thermoplastics: Properties and Applications*, J. M. Margolis (Ed), Dekker, New York, 1985, 177-200.
- [12] W. Chen, X. Yan, X. Wu, S. Huang, Y. Luo, X. Gong, G. He, Tri-quaternized poly (ether sulfone) anion exchange membranes with improved hydroxide conductivity, *J. Membr. Sci.* 514 (2016) 613-621.
- [13] A. D. Mohanty, S. E. Tignor, J. A. Krause, Y. K. Choe, C. Bae, Systematic alkaline stability study of polymer backbones for anion exchange membrane applications, *Macromolecules* 49 (2016) 3361-3372.
- [14] D. R. Dekel, M. Amar, S. Willdorf, M. Kosa, S. Dhara, C. E. Diesendruck, Effect of water on the stability of quaternary ammonium groups for anion exchange membrane fuel cell applications, *Chem. Mater.* 29 (2017) 4425-4431.
- [15] X. Yan, G. He, S. Gu, X. Wu, L. Du, Y. Wang, Imidazolium-functionalized polysulfone hydroxide exchange membranes for potential applications in alkaline membrane direct alcohol fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 5216-5224.
- [16] J. Wang, S. Li, S. Zhang, Novel hydroxide-conducting polyelectrolyte composed of an poly(arylene ether sulfone) containing pendant quaternary guanidinium groups for alkaline fuel cell applications, *Macromolecules* 43 (2010) 3890-3896.
- [17] Q. Zhang, S. Li, S. Zhang, A novel guanidinium grafted poly(aryl ether sulfone) for high-performance hydroxide exchange membranes, *Chem. Commun.* 46 (2010) 7495-7497.
- [18] X. Wang, M. Li, B.T. Golding, M. Sadeghi, Y. Cao, E.H. Yu, K. Scott, A polytetrafluoroethylene-quaternary 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octane polysulfone composite membrane for alkaline anion exchange membrane fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 10022-10026.
- [19] G. Couture, A. Alaaeddine, F. Boschet, B. Ameduri, Polymeric materials as anion-exchange membranes for alkaline fuel cells, *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 1521-1557.
- [20] Z. Liu, X. Zhu, G. Wang, X. Hou, D. Liu, Novel crosslinked alkaline exchange membranes based on poly(phthalazinone ether ketone) for anion exchange membrane fuel cell applications, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 51 (2013) 1632-1638.
- [21] J. Wang, G. He, X. Wu, X. Yan, Y. Zhang, Y. Wang, L. Du, Crosslinked poly(ether ether ketone) hydroxide exchange membranes with improved conductivity, *J. Membr. Sci.* 459 (2014) 86-95.



- [22] A. Katzfuß, V. Gogel, L. Jorissen, J. Kerres, The application of covalently cross-linked BrPPO as AEM in alkaline DMFC, *J. Membr. Sci.* 425-426 (2013) 131-140.
- [23] A. Katzfuß, S. Poynton, J. Varcoe, V. Gogel, U. Storr, J. Kerres, Methylated polybenzimidazole and its application as a blend component in covalently cross-linked anion-exchange membranes for DMFC, *J. Membr. Sci.* 465 (2014) 129-137.
- [24] N. Pantamas, C. Khonkeng, S. Krachodnok, A. Chaisena, Ecofriendly and simplified synthetic route for polysulfone-based solid-state alkaline electrolyte membrane, *Am. J. Appl. Sci.* 9 (2012) 1577-1582.
- [25] E. Avram, M. A. Brebu, A. Warshawsky, C. Vasile, Polymers with pendant functional groups. V. Thermooxidative and thermal behavior of chloromethylated polysulfones, *Polym. Degrad. and Stabil.* 69 (2000) 175-181.
- [26] L. Pasquini, M. L. Di Vona, P. Knauth, Effects of anion substitution on hydration, ionic conductivity and mechanical properties of anion-exchange membranes, *New J. Chem.* 40 (2016) 3671-3676.
- [27] R. Narducci, J. F. Chailan, A. Fahs, L. Pasquini, M. L. Di Vona, P. Knauth, Mechanical properties of Anion exchange membranes by combination of tensile stress-strain tests and dynamic mechanical analysis, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 54 (2016) 1180-1187.
- [28] J. Benavente, J. M. García, R. Riley, A. E. Lozano, J. de Abajo, Sulfonated poly(ether ether sulfones). Characterization and study of dielectrical properties by impedance spectroscopy, *J. Membr. Sci.* 175 (2000) 43-52.
- [29] J. Benavente, X. Zhang, R. Garcia Valls, Modification of polysulfone membranes with polyethylene glycol and lignosulfate: electrical characterization by impedance spectroscopy measurements, *J. Colloid. Int. Sci.* 285 (2005) 273-280.
- [30] P. Aranda, J. C. Galván, B. Casal, E. Ruiz-Hitzky, Electrochemical characterization of composite membranes based on crown-ethers intercalated into montmorillonite, *Colloid Polym. Sci.* 272 (1994) 712-720.
- [31] A. M. Martos, J. Y. Sanchez, A. Várez, B. Levenfeld. Electrochemical and structural characterization of sulfonated polysulfone, *Polym Test.* 45 (2015) 185.
- [32] J. Cheng, G. He, F. Zhang, A mini-review on anion exchange membranes for fuel cell applications: Stability issue and addressing strategies, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 7348-7360.

- [33] H. Long, K. Kim, B. S. Pivovar, Hydroxide degradation pathways for substituted trimethylammonium cations: A DFT study, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 9419-9426.
- [34] H. Long, B. Pivovar, Hydroxide degradation pathways for imidazolium cations: A DFT study, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 9880-9888.
- [35] L. Carrete, K. A. Friedrich, U. Stimming, Fuel cells: Principles, types, fuels, and applications. *Chem. Phys. Chem.* 1 (2000) 162-193.
- [36] J. Larminie, A. Dicks, Fuel cell systems explained, Wiley, 2<sup>nd</sup> edition, New York, 2003, 45-66.
- [37] M. Liu, Z. Wang, J. Mei, J. Xu, L. Xu, H. Han, H. Ni, S. Wang, A facile functionalized routine for the synthesis of imidazolium-based anion-exchange membrane with excellent alkaline stability, *J. Membr. Sci.* 505 (2016) 138-147.
- [38] C. Lan, J. Fang, Y. Guan, H. Zhou, J. Zhao, Cross-linked anion exchange membranes with pendent quaternary pyrrolidonium salts for alkaline polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources* 295 (2015) 259-267.

## **Capítulo 6:**

**MEMBRANAS DE INTERCAMBIO ANIÓNICO.  
REDES TRIDIMENSIONALES POLIMÉRICAS BASADAS  
EN POLISUFONA**



## Capítulo 6:

### MEMBRANAS DE INTERCAMBIO ANIÓNICO. REDES TRIDIMENSIONALES POLIMÉRICAS BASADAS EN POLISULFONA

#### 6.1. Introducción

En el capítulo anterior (Capítulo 5) se mostraron los resultados más significativos obtenidos con membranas de intercambio aniónico preparadas a partir de polímeros entrecruzados. Se estudió el efecto que ejercía el entrecruzamiento covalente de las cadenas de polímero en sus propiedades electroquímicas y mecánicas. Así, las membranas entrecruzadas obtenidas presentaban mayor conductividad iónica y estabilidad dimensional que las membranas sin entrecruzar. Por tanto, la preparación de polímeros entrecruzados como esqueletos poliméricos en la síntesis de materiales conductores puede considerarse un buen planteamiento de síntesis de AEMs.

Una posible estrategia para la optimización de las AEMs basadas en polímeros entrecruzados es la utilización de mezclas de polímeros para formar redes tridimensionales (Figura 6.1). Los sistemas de redes tridimensionales poliméricas pueden ser de dos tipos. Por un lado, las redes tridimensionales tipo IPN (IPNs, por sus siglas en inglés *Interpenetrated Polymer Networks*) que se componen de una mezcla de dos o más polímeros entrecruzados que no están covalentemente unidos entre sí, pero, una vez formada la red, no pueden separarse a menos que se rompan los enlaces químicos. Por otro lado, las redes de tipo sIPN (sIPNs, por sus siglas en inglés *semi-Interpenetrated Polymer Networks*) que se componen de mezclas de dos o más polímeros de los cuales al menos uno de ellos está entrecruzado y donde, de manera general, el polímero libre podría separarse mediante extracción con un disolvente orgánico adecuado [1].



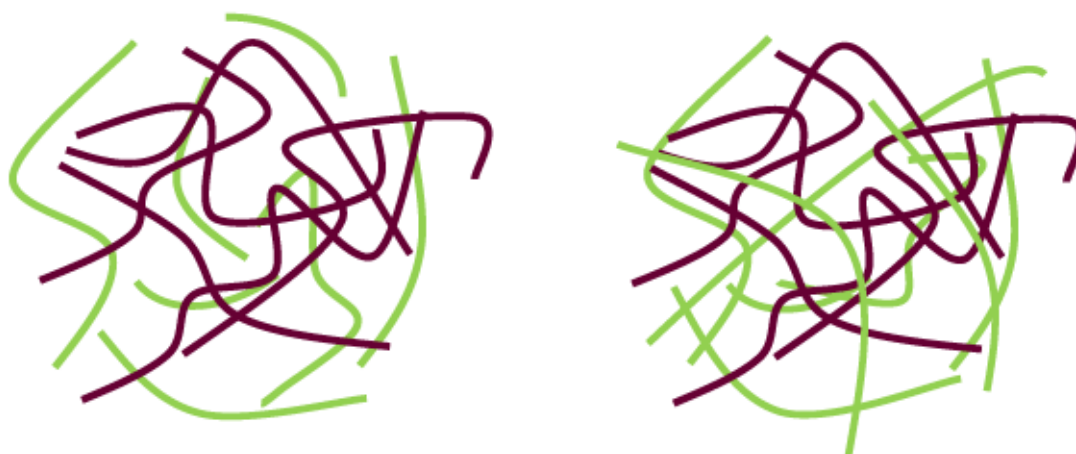


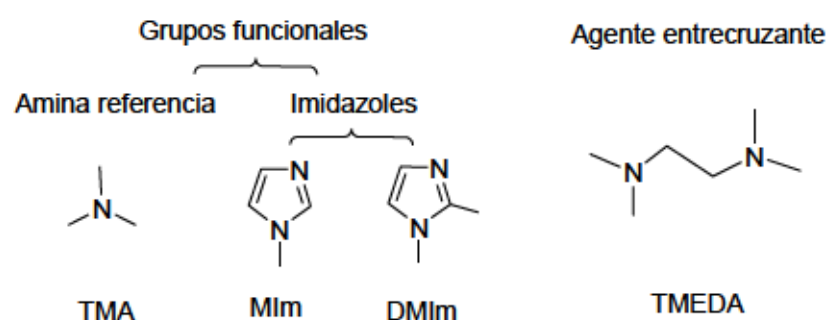
Figura 6.1. Esquema de una red polimérica tipo IPN (derecha) y una red polimérica tipo sIPN (izquierda).

En general, los sistemas basados en redes tridimensionales presentan estructuras más rígidas puesto que los procesos de relajación se encuentran impedidos por el entrecruzamiento covalente en las cadenas. En consecuencia, el comportamiento mecánico de los materiales mejora consiguiendo mayores valores de resistencia a tracción y menor flexibilidad, particularmente a temperaturas elevadas. Además, mediante la preparación de redes poliméricas tridimensionales es posible mejorar la conductividad iónica de estos materiales [2,3].

Las propiedades de las membranas obtenidas a partir de estas mezclas poliméricas son muy variadas ya que dependen de muchos factores como el tipo de polímero utilizado, la naturaleza de los grupos funcionales y del agente entrecruzante o del propio sistema en sí, ya sea una red tipo IPN o sIPN. Las membranas preparadas por Robertson *et al.* obtenidas a partir de IPNs mediante metátesis (intercambio de átomos entre dos moléculas) y con tetraalquilamonio como agente entrecruzante presentaban un valor de conductividad iónica de  $68,7 \text{ mS cm}^{-1}$  a  $22^\circ\text{C}$ . Sin embargo, la principal desventaja en los sistemas de redes de tipo IPN para AEMFCs es que no mejoran sustancialmente las propiedades mecánicas de los polímeros al cabo de un largo período de tiempo. Esto se debe al posible aumento del grado de hinchamiento que se relaciona directamente con el grado de entrecruzamiento (GE). De manera que, en estos sistemas, el GE debe ser controlado para garantizar que la membrana presente buenas propiedades mecánicas. Bajos GE suponen un aumento en el grado de hinchamiento de la membrana, es decir, descenso de la estabilidad mecánica de la misma [4]. Sin embargo, en trabajos publicados anteriormente sobre la preparación de redes tipo sIPN para AEMs, las membranas resultantes mostraban buenas propiedades. Pan *et al.* [5] prepararon mezclas poliméricas tipo sIPN que contenían PPO modificado con TMA, unidad

responsable de la conductividad iónica del material, y PEG-PAGE entrecruzado que sustentaba la estabilidad dimensional. Obtuvieron membranas muy flexibles pero a la vez con buena estabilidad dimensional ya que se pudo controlar el porcentaje de hinchamiento (26 % a 80 °C) mediante la optimización de las proporciones de la mezcla. Lu *et al.* [6] sintetizaron membranas de intercambio aniónico en las que se combinaban las ventajas que ofrece el entrecruzamiento con las que presentan las mezclas tipo sIPN. En estas membranas el poli(cloruro de vinilbenceno) (PVBC) se utilizó como polímero conductor de iones hidróxido mientras que la macromolécula PVAc actuaba como matriz, debido a su flexibilidad, y también como agente entrecruzante. Se alcanzó un valor de conductividad superior a 10,0 mS cm<sup>-1</sup> a temperatura ambiente. Por tanto, las mezclas de polímeros tipo sIPN permiten obtener materiales con buenas propiedades conductoras y mecánicas, pero para ello es necesario seleccionar polímeros compatibles que se distribuyan de forma homogénea en toda la red.

Así, la propuesta descrita en este capítulo se centra en la síntesis de AEMs a partir de mezclas de polímeros tipo sIPN compuestas de PSU Udel® y PSU modificada y entrecruzada para su utilización como electrolitos sólidos en pilas de combustible. La PSU comercial se utiliza como polímero lineal y se dispersa de manera homogénea en la mezcla para mejorar las propiedades mecánicas de la membrana resultante. Las propiedades conductoras de las membranas se atribuyen a la PSU modificada con grupos nitrogenados y entrecruzada con *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina (TMEDA). Los compuestos utilizados para modificar el polímero son: trimetilamina (TMA), *N*-metilimidazol (MIm) y 1,2-dimetilimidazol (DMIm) (Figura 6.2).



**Figura 6.2.** Grupos funcionales y agente entrecruzante empleados en la preparación de membranas basadas en redes tridimensionales tipo sIPNs.

El hecho de utilizar el mismo tipo de polímero para toda la red tridimensional (tanto el polímero entrecruzado como el polímero libre) favorece a la compatibilidad de la propia mezcla. El TMA se ha utilizado para modificar el polímero en una gran variedad de membranas obtenidas a partir de redes tridimensionales tipo sIPN [7,5] puesto que es el grupo funcional de referencia. Otro

grupo catiónico ampliamente utilizado en la preparación de membranas es el MIm. En este grupo, la carga positiva está deslocalizada en el anillo y este hecho dificulta el ataque del ión hidróxido sobre el anillo manteniendo así la estabilidad del catión [8]. En esta línea, Lin *et al.* [9] prepararon AEMs entrecruzadas con estireno y acrilonitrilo. A partir de estos materiales se obtuvieron membranas híbridas que contenían líquidos iónicos como yoduro de 1-vinil-3-metilimidazolio. Las membranas resultantes mostraban elevada conductividad iónica y buena estabilidad química en medio básico al cabo de más de 400 h.

Las interacciones entre los polímeros que componen la red tridimensional son de tipo físico, fundamentalmente fuerzas de van der Waals. Para favorecer la interacción entre el polímero entrecruzado y el polímero lineal de la red tipo sIPN se puede modificar el polímero libre con grupos iónicos para favorecer el entrecruzamiento iónico entre ambos. El entrecruzamiento iónico que se establece entre iones de diferente signo mejora, además, la estabilidad mecánica del material [10,11]. Este efecto fue observado por Li *et al.* que sintetizaron mezclas compuestas por PEEK modificado con grupos MIm y SPEEK. La red polimérica tridimensional con entrecruzamiento iónico que formaron presentaba una buena estabilidad mecánica (TS = 30–40 MPa) y alcanzaron un valor de conductividad iónica de  $31,6 \text{ mS cm}^{-1}$  a 30 °C. Otra aportación importante fue el desarrollo de redes poliméricas compuestas de SPEEK y 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano que actúa como agente entrecruzante iónico. Al aumentar el porcentaje de agente entrecruzante iónico aumentó la resistencia a tracción desde 36,0 hasta 72,3 MPa. Xu *et al.*, prepararon membranas basadas en poli anil éter cetona modificada con grupos MIm que interaccionan electrostáticamente con los grupos sulfónicos anclados al polímero poli éter éter cetona mediante entrecruzamiento iónico [12]. La estructura entrecruzada iónica que se establece entre los polímeros iónicos mejora sustancialmente la estabilidad dimensional de las membranas.

En este contexto, además se han preparado membranas basadas en redes tridimensionales tipo sIPN en las que el polímero libre de PSU se sustituye por PSU modificada con grupos sulfónicos. El polímero sulfonado actúa de agente entrecruzante iónico en las cadenas de polímero modificado con MIm y entrecruzado covalentemente con TMEDA. Con el entrecruzamiento iónico se pretende mejorar las propiedades mecánicas y la estabilidad en medio básico de las membranas resultantes.



## 6.2. Objetivos

El objetivo principal de este capítulo se centra en la síntesis y caracterización de membranas de intercambio aniónico en forma de redes tridimensionales poliméricas tipo sIPN. Se utiliza polisulfona como polímero libre y también como esqueleto en la estructura entrecruzada y modificada con un grupo funcional. Para alcanzar el objetivo establecido, se proponen los distintos objetivos parciales:

- I. Síntesis de polisulfona modificada con los grupos trimetilamina, *N*-metilimidazol o 1,2-dimetilimidazol y entrecruzada con *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina. Como paso previo a la modificación del polímero es necesario llevar a cabo la clorometilación de la polisulfona mediante sustitución electrofílica aromática. En la siguiente etapa se propone el entrecruzamiento controlado de las cadenas de polímero modificado en las posiciones libres. Finalmente se prepara la red tridimensional mediante la adición de polisulfona libre comercial (PSU Udel®).
- II. Caracterización estructural, térmica, mecánica y electroquímica de las membranas. Estudio del efecto que ejerce el tipo de grupo funcional, el grado de clorometilación (GC) y el grado de entrecruzamiento (GE) en las propiedades de la membrana.
- III. Preparación de membranas a partir de redes tridimensionales tipo sIPN en las que se establece entrecruzamiento iónico entre los componentes de la mezcla. En ellas, el polímero libre se modifica con grupos iónicos de forma que éste y el polímero entrecruzado covalentemente interaccionan electrostáticamente. Se estudia el efecto del entrecruzamiento iónico en la estabilidad química y térmica así como en el comportamiento mecánico y electroquímico de las membranas.

### 6.3. Procedimiento experimental

#### 6.3.1. Materiales y reactivos

En la síntesis de las redes tridimensionales se emplearon los reactivos que se describen a continuación. La Polisulfona Udel® comercial (de peso molecular promedio en número de 22000 g mol<sup>-1</sup>) es el polímero base utilizado para preparar la mezcla. En la reacción de clorometilación de PSU se empleó: cloruro de estaño (IV) (SnCl<sub>4</sub>, 99,0%) como catalizador, clorotrimetilsilano (C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>ClSi ≥ 98,0%) y paraformaldehído (95,0-100,5%) que forman el agente clorometilante y cloroformo (≥ 99,0%) como disolvente. La modificación del polímero se llevó a cabo con TMA (disolución acuosa al 25 %), MIm (≥99,0%) y DMIm (98,0%). El entrecruzamiento covalente de las cadenas de polímero se llevó a cabo con TMEDA (≥ 99,5%) y 1-metil-2-pirrolidona (NMP, ≥ 99,0%) como disolvente. Para llevar a cabo la reacción de sulfonación de PSU se empleó el reactivo clorosulfonato de trimetilsilano (ClSO<sub>3</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, TMSCS, 99,0%) y 1,2-dicloroetano (DCE) como disolvente, ambos suministrados por Sigma-Aldrich. Finalmente, se emplearon DMSO-d<sub>6</sub> (99,9%) y DMF-d<sub>7</sub> (≥ 99,5%) como disolventes deuterados en la caracterización del material mediante RMN-<sup>1</sup>H. Todos los reactivos y disolventes fueron suministrados por Sigma-Aldrich y se utilizaron sin tratamiento previo.

#### 6.3.2. Síntesis de redes tridimensionales tipo sIPN

Las redes tridimensionales se prepararon mediante el procedimiento experimental de síntesis recogido en la Figura 6.3. La síntesis consta de cuatro etapas principales. En el primer paso tiene lugar la reacción de clorometilación de la polisulfona, que se llevó a cabo en las mismas condiciones experimentales que las descritas en el Capítulo 5 (véase sección 5.3.2). Se obtuvo la polisulfona clorometilada (CMPSU) con diferentes grados de clorometilación (GC) que se muestran en la Tabla 6.1. Seguidamente, en un matraz de fondo redondo se añadió CMPSU secado previamente a vacío y se disolvió en NMP (6 mL). En segundo lugar, se llevó a cabo la reacción de modificación. Para ello, se añadió el grupo funcional (TMA, MIm o DMIm) poco a poco al matraz de reacción (1) para obtener el polímero modificado CMPSU-R-Cl. El porcentaje de grupos funcionales (GF) que nos indica el porcentaje de grupos nitrogenados que han reaccionado con los clorometilo en la unidad de repetición oscila entre 80 y 95% (un valor del 100% indicaría que todos los grupos clorometilo han reaccionado con los compuestos nitrogenados).



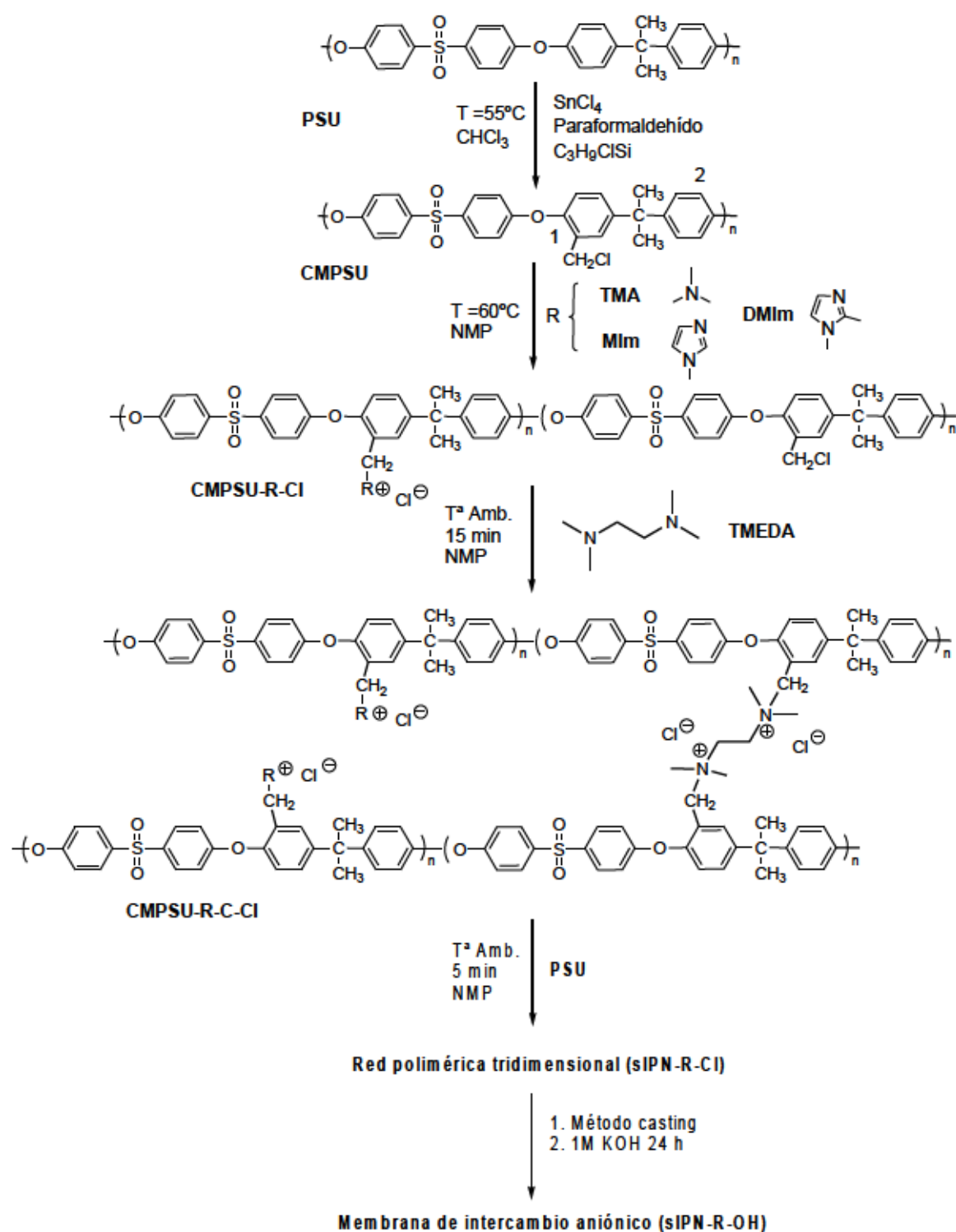


Figura 6.3. Síntesis de las AEMs basadas en sIPNs.

De este modo, en la cadena polimérica, una vez incluidos los grupos catiónicos, permanecen grupos clorometilo sin modificar. La mezcla de reacción se mantuvo durante 3 h a 60 °C. En la tercera etapa tiene lugar la reacción de entrecruzamiento con TMEDA. La diamina reacciona con los

grupos clorometilo que quedan libres. De esta manera, se obtuvieron distintos grados de entrecruzamiento (GE) en el intervalo comprendido entre 5 y 20%. La reacción se mantuvo a temperatura ambiente durante 15 minutos para favorecer la formación del polímero entrecruzado (CMPSU-R-C-Cl).

Paralelamente, en otro matraz de fondo redondo (2) se disolvió PSU en NMP (6 mL). Finalmente, ambas disoluciones (matraz 1 y 2) se mezclaron en diferentes proporciones en peso CMPSU-R-C-Cl:PSU 6:4, 7:3 y 9:1. La mezcla final (volumen total, 12 mL) se mantuvo en agitación durante 5 min y, la solución resultante se colocó en una placa Petri de vidrio y se secó a vacío siguiendo un programa de temperaturas comprendido entre 30 y 80 °C durante 48 h para obtener la membrana en forma clorada (sIPN-R-Cl). Las membranas obtenidas se sumergieron en una disolución KOH 1 M durante 24 h para intercambiar los iones Cl<sup>-</sup> por iones OH<sup>-</sup> (sIPN-R-OH). El esquema general de este tipo de redes se muestra en la Figura 6.4. En la Tabla 6.1. se muestran las composiciones de las membranas sintetizadas en esta sección.

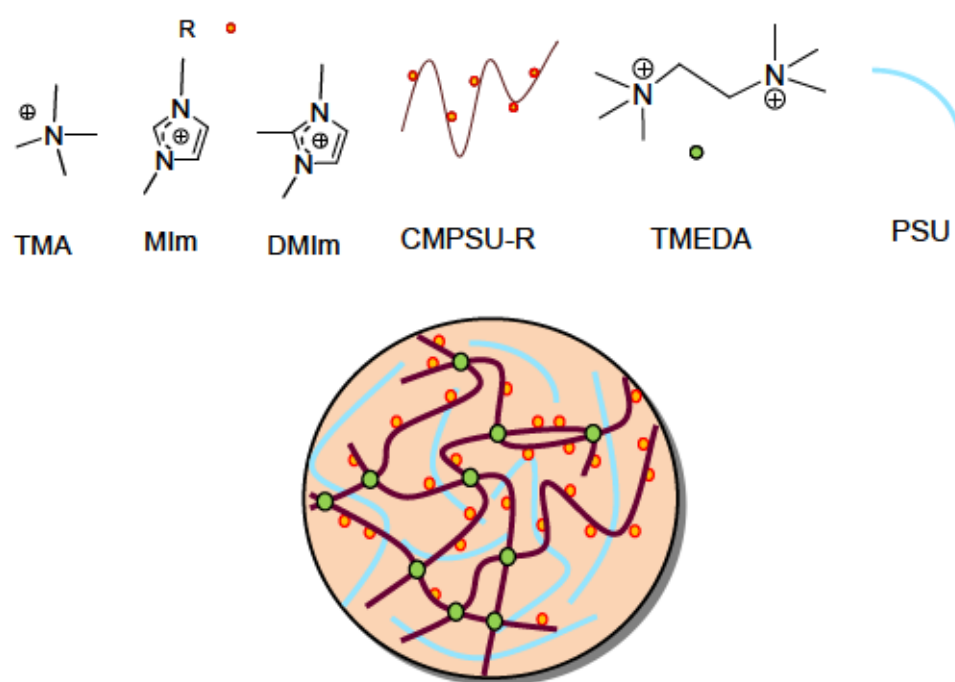


Figura 6.4. Membranas de intercambio aniónico basadas en sIPN-R-OH.

Tabla 6.1. AEMs preparadas a partir de sIPNs

Membrana	Grupo catiónico	GC %	GE %	Polímero entrecruzado:PSU
sIPN-TMA-OH	TMA	40, 58, 87, 111, 118,143	0, 5, 15, 20	9:1 7:3 6:4
sIPN-MIm-OH	MIm	80, 143	0, 5, 15	9:1 7:3 6:4
sIPN-DMIm-OH	DMIm	80, 143	0, 5, 15	9:1 7:3 6:4

La familia sIPN-TMA-OH se ha utilizado como referencia. En las redes poliméricas tridimensionales con imidazoles se han descartado ciertos GC y GE seleccionando sólo los que muestran mejores resultados.

### 6.3.3. Síntesis de redes tridimensionales tipo sIPN con entrecruzamiento iónico

La síntesis de redes tridimensionales tipo sIPN compuestas de PSU modificada con MIm y entrecruzada con TMEDA y PSU modificada con grupos sulfónicos se llevó a cabo mediante un proceso similar al utilizado con las mezclas que contienen PSU libre. El procedimiento de síntesis se muestra en la Figura 6.5. La principal diferencia en la preparación de ambas mezclas poliméricas es que, en este caso, se utiliza polisulfona sulfonada (SPSU) como polímero libre. De esta forma tiene lugar un entrecruzamiento de tipo iónico entre el polímero libre y el entrecruzado covalentemente. La reacción de sulfonación de la PSU se realizó siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo 4 (véase sección 4.3.2.2). En este caso, se varió el volumen de TMSCS en un rango comprendido entre 881  $\mu\text{L}$  y 1762  $\mu\text{L}$ . Las relaciones molares PSU:TMSCS utilizadas en la reacción se muestran en la Tabla 6.2. Por otra parte, la preparación de CMPSU-MIm-C-Cl se realizó de forma análoga a la utilizada en la síntesis de las redes recogida en el apartado 6.3.2.

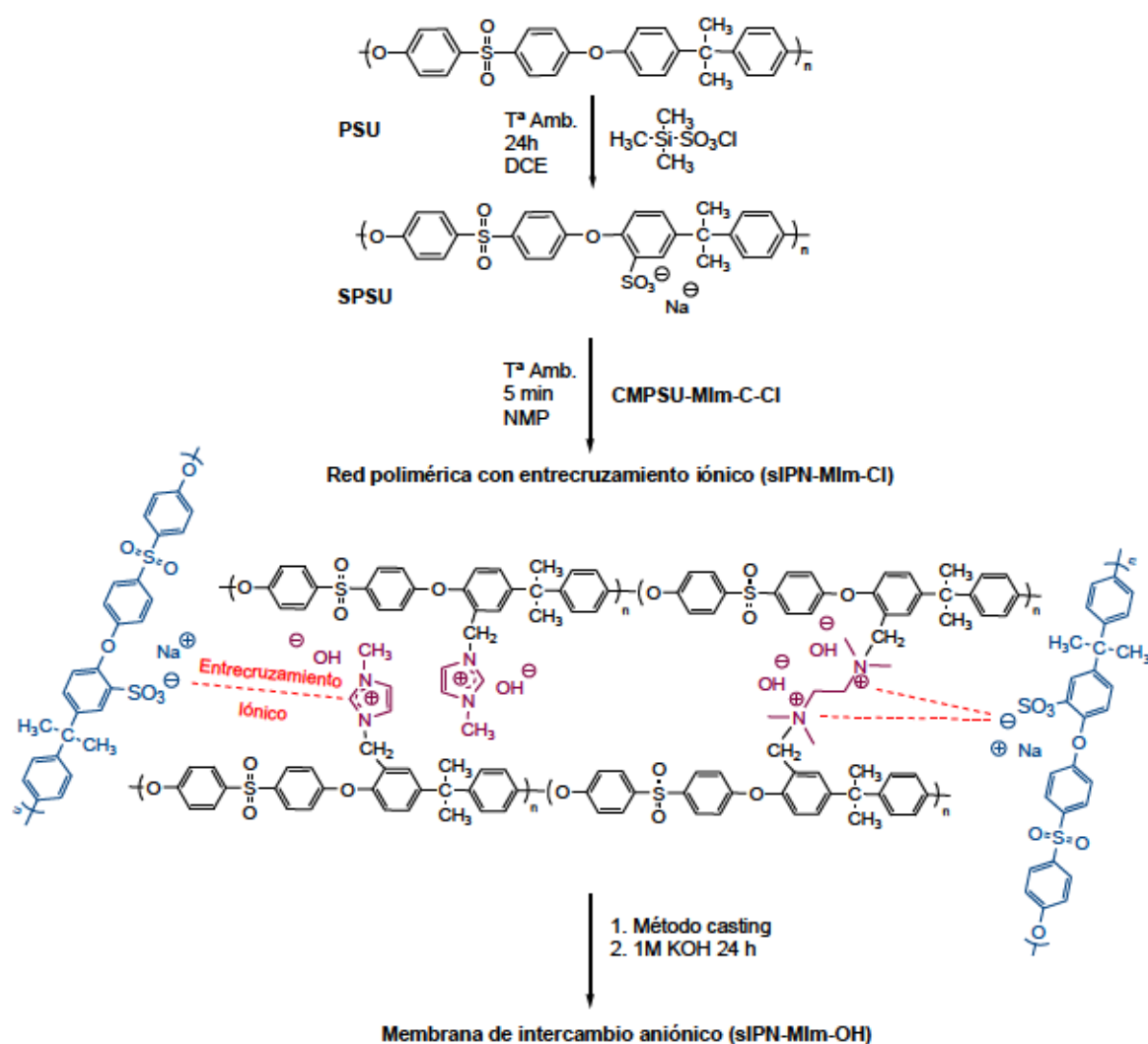
Finalmente, la SPSU se disolvió en NMP y, ambas disoluciones (CMPSU-MIm-Cl y SPSU) se mezclaron en la proporción en peso CMPSU-MIm-Cl:SPSU 6:4. La obtención de las membranas en forma clorada (sIPN-MIm-Cl) siguiendo el mismo procedimiento mostrado en el apartado anterior. Las membranas obtenidas se sumergieron en una disolución KOH 1 M durante 24 h para intercambiar los iones  $\text{Cl}^-$  por iones  $\text{OH}^-$  (sIPN-MIm-OH). Los contraiones en el caso de la SPSU

(Na<sup>+</sup>) también son intercambiados por los cationes K<sup>+</sup>. En la Tabla 6.2. se muestran las composiciones de las membranas sintetizadas en este apartado.

**Tabla 6.2.** AEMs basadas en sIPNs con entrecruzamiento iónico (sIPN-MIm-OH) y relaciones molares PSU:TMSCS utilizadas en la reacción de sulfonación

Membrana <sup>a</sup>	Polímero libre	PSU:TMSCS	GC %	GE %	Polímero entrecruzado:SPSU
sIPN <sub>x,y</sub> -PSU	PSU	1:0	75, 143	0, 5	6:4
sIPN <sub>x,y</sub> -SPSU <sub>z</sub>	SPSU 1	1:0,5	75, 143	0, 5	6:4
sIPN <sub>x,y</sub> -SPSU <sub>z</sub>	SPSU 2	1:1	75, 143	0, 5	6:4

<sup>a</sup> X = GC, Y = GE y Z = GS.



**Figura 6.5.** Síntesis de las AEMs basadas en sIPNs con entrecruzamiento iónico.



## 6.4. Resultados y discusión

A continuación se muestran los resultados más destacados de la caracterización de las membranas basadas en redes tridimensionales tipo sIPN sintetizadas en este capítulo. Se ha llevado a cabo una caracterización química, térmica, mecánica y electroquímica del material.

### 6.4.1. Caracterización estructural de las redes poliméricas tridimensionales tipo sIPN con TMA e imidazoles y sIPNs con MIm y entrecruzadas iónicamente

#### 6.4.1.1. Modificación y entrecruzamiento de la polisulfona

Las mezclas de polímeros que forman redes poliméricas tridimensionales tipo sIPN descritas en este apartado se componen de PSU como polímero libre y PSU modificada con diferentes grupos funcionales (TMA e imidazoles) y entrecruzada covalentemente con TMEDA. El procedimiento experimental que se ha seguido consta de varias etapas y las especies intermedias involucradas en el proceso de síntesis se han caracterizado mediante RMN- $^1\text{H}$ . En una primera etapa, como paso previo a la modificación de PSU con la amina o los imidazoles, se modifica químicamente el polímero con la incorporación de grupos clorometilo que, mediante una reacción simple de sustitución nucleofílica aromática, se sustituye el cloruro por la sal de amonio cuaternario o los grupos imidazoles tal y como se describía en el Capítulo 5. La caracterización estructural de la polisulfona clorometilada, así como la determinación del porcentaje de grupos clorometilo presentes en el polímero se llevó a cabo mediante RMN- $^1\text{H}$  (véase sección 5.4.1).

En la Figura 6.6 se muestran los espectros RMN- $^1\text{H}$  obtenidos para la PSU modificada con cada grupo funcional sin entrecruzamiento frente al espectro de CMPSU para comparar las señales obtenidas. El pico denotado como  $H_\delta$  a un desplazamiento  $\delta = 4,61$  ppm en el espectro de CMPSU asociado a los protones del grupo clorometilo, se desplaza ligeramente a  $\delta = 4,48$  ppm, 5,39 ppm y 5,37 ppm ( $H_\delta$ ) en las membranas modificadas con TMA, MIm y DMIm, respectivamente, lo que indicaba que la reacción de sustitución nucleofílica ha tenido lugar.

En el caso de PSU-TMA-Cl se observan además las señales características de los hidrógenos de los grupos metilo de la sal de amonio anclada al polímero ( $H_\delta$ ) a un desplazamiento  $\delta = 1,91$  ppm. En el espectro correspondiente a la membrana PSU-MIm-Cl, los picos asociados a los protones del grupo metilimidazolio anclado,  $H_{10}$  relacionados con el protón situado entre los dos nitrógenos y  $H_{11}$  con los protones del grupo metilo aparecen a  $\delta = 9,16$  y 3,74 ppm, respectivamente. Mientras que la presencia del DMIm se puede confirmar por la aparición de los picos correspondientes a  $H_{10}$  y  $H_{11}$  a los desplazamientos  $\delta = 2,67$  y 3,55 ppm, respectivamente.



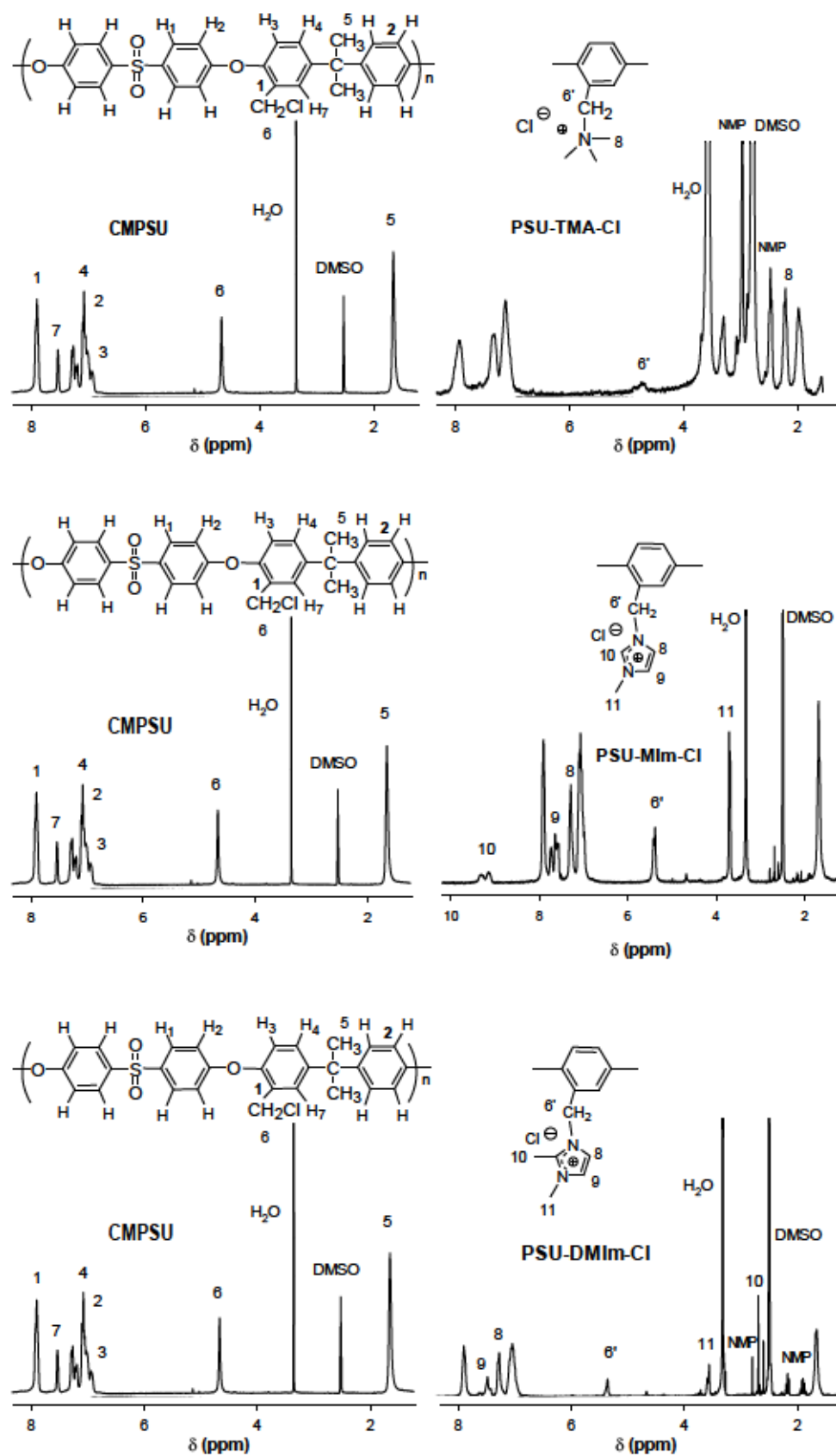


Figura 6.6. Espectros de RMN- $^1\text{H}$  de CMPSU y PSU modificada con TMA, MIm y DMIm (disolvente: DMSO- $\text{d}_6$ ).

Las membranas entrecruzadas con TMEDA, no son solubles en disolventes orgánicos por lo que sIPN-TMA, sIPN-MIm y sIPN-DMIm no se han podido caracterizar mediante RMN- $^1\text{H}$ .

#### 6.4.1.2. Sulfonación de la polisulfona

La síntesis de redes tridimensionales tipo sIPN con entrecruzamiento iónico compuestas de PSU modificada con MIm y entrecruzada con TMEDA y SPSU conlleva una etapa extra respecto a las redes sIPN anteriores: la etapa de sulfonación de la PSU con TMSCS (véase sección 6.3.3). Los grados de sulfonación (GS) alcanzados (según las diferentes proporciones de PSU:TMSCS empleadas) para las dos SPSUs preparadas se han caracterizado mediante RMN- $^1\text{H}$  según Iojoiu *et al.* [13]. Los espectros RMN- $^1\text{H}$  de las polisulfonas sulfonadas en el intervalo de desplazamiento químico asociado a los protones aromáticos ( $\delta = 6,40$  y  $8,40$  ppm) se muestran en la Figura 6.7 y aparecen abreviadas como SPSU 1 y 2, respectivamente. Si se compara el espectro de PSU con los de SPSU obtenidos tras la sustitución electrofílica aromática se puede observar que el pico denotado como  $H_a$ , aparece a  $\delta = 7,71$  ppm. Este pico se asocia a los hidrógenos del carbono en posición  $\alpha$  con respecto al carbono que contiene al grupo sulfónico anclado [13,14]. Además, al comparar los espectros obtenidos para SPSU 1 y 2, la intensidad de la señal aumenta significativamente cuando la cantidad de agente sulfonante utilizada es mayor.

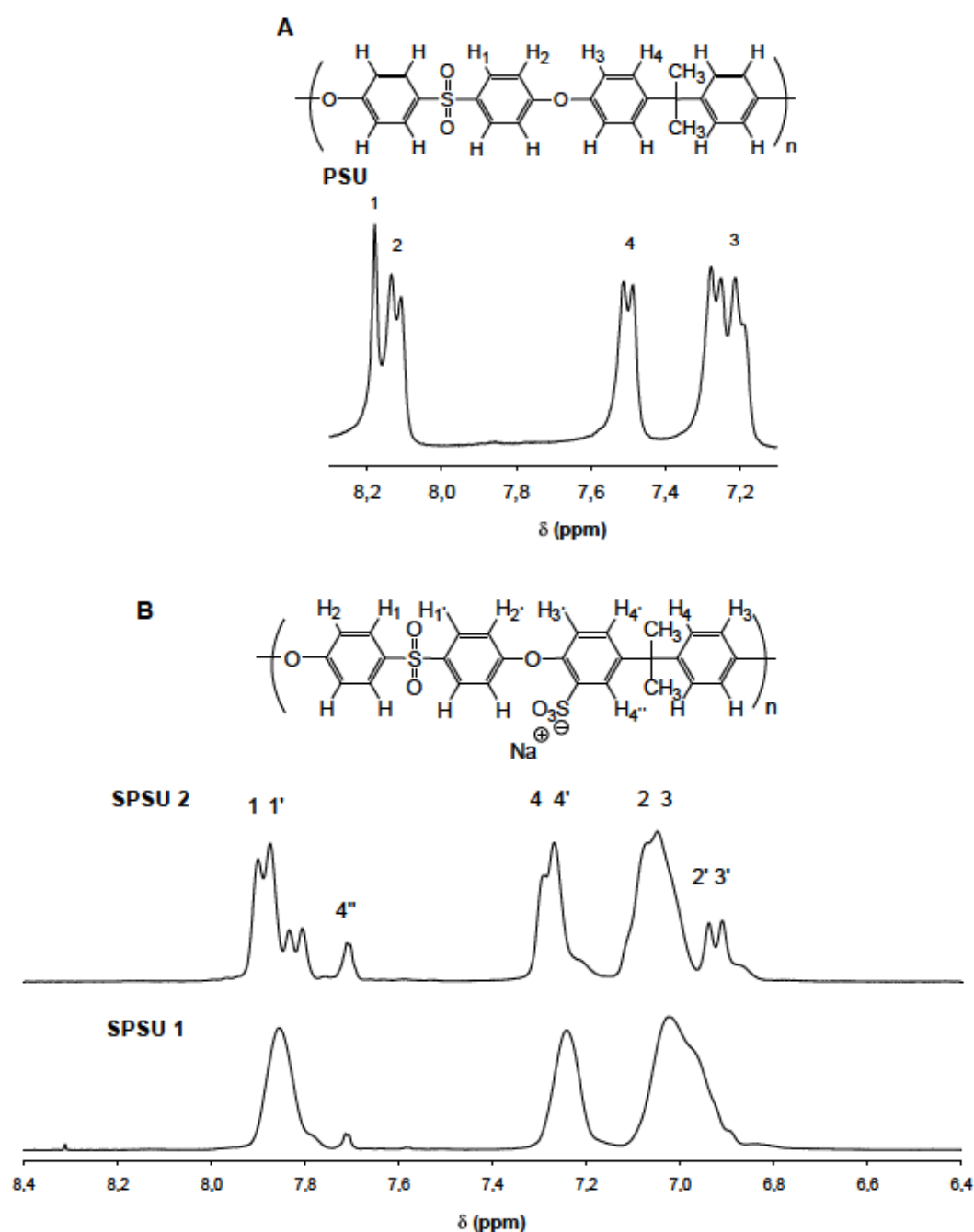


Figura 6.7. Espectros de RMN- $^1\text{H}$  de A) PSU, B) SPSU 1 y SPSU 2 en el intervalo de desplazamiento químico correspondiente a los protones aromáticos (disolventes: DMSO- $\text{d}_6$  y DMF- $\text{d}_7$ ).

El GS se calculó según la ecuación de Kopf (Ecuación 6.1). Para el cálculo de R se utilizó la Ecuación 6.2.

$$GS = \frac{12-4R}{2+R} \cdot 100 \quad (6.1)$$

$$R = \frac{A(H_2, H_2', H_4, H_4', H_2, H_2')}{A(H_4, H_4', H_1, H_1')} \quad (6.2)$$

Tanto los valores de R como el GS para las distintas SPSU se recogen en la Tabla 6.3.

**Tabla 6.3.** Valores de R, y GS para los polímeros SPSU

Polímero	Relación molar PSU:TMSCS	R	GS %
SPSU 1	1:0,5	2,5	8
SPSU 2	1:1	2,9	44

#### 6.4.2. Microscopía electrónica de barrido (FE-SEM)

La morfología de las membranas se analizó mediante microscopía electrónica de barrido. Aparentemente, las membranas son transparentes y flexibles (Figura 6.8A y B). Mediante SEM se ha evaluado la morfología de las membranas a nivel microestructural. En la Figura 6.8C se muestra, a modo de ejemplo, que la micrografía de la membrana sIPN-TMA-Cl presenta unas zonas más oscuras que otras. Lin *et al.* sintetizaron membranas compuestas por mezclas con poliéter cetona (PEK) y un copolímero formado por los monómeros cloruro de vinilbencilo (VBC) y divinilbenceno (DVB) y tetraetilenpentamina (TEPA) como agente entrecruzante. Mediante SEM observaron que al aumentar el grado de entrecruzamiento de 5 a 20%, las interacciones entre las cadenas eran más fuertes y como consecuencia la compatibilidad de la mezcla mejoraba y las zonas menos oscuras no presentaban una morfología bien definidas [15]. Las membranas estudiadas en este capítulo están compuestas por mezclas de polímeros muy similares entre sí (PSU modificada y PSU libre), y la micrografía no muestra regiones claramente definidas. Sin embargo, las zonas menos oscuras se podrían asociar a zonas con mayor contenido en polímero entrecruzado (el porcentaje en nitrógeno en esta zonas es ligeramente superior), mientras que el polímero libre distribuido a lo largo de toda la red tridimensional se podría asociar a las zonas más oscuras.

Las membranas no presentan poros a lo largo de las diferentes áreas estudiadas. Además, se compararon membranas que tenían valores diferentes de GC y GE aunque no se observaron diferencias significativas entre ellas debido, probablemente, a la composición de la mezcla tan similar en la red.



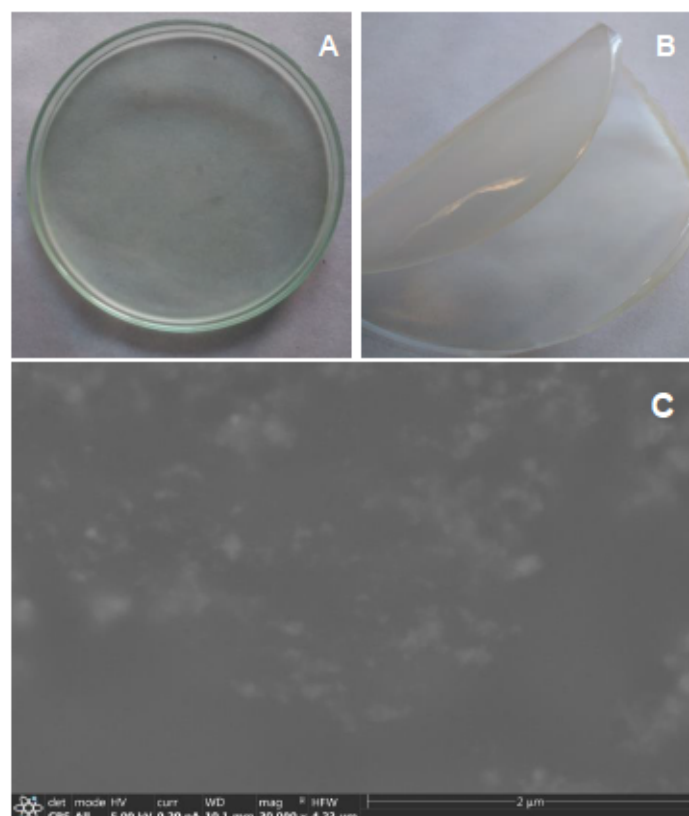
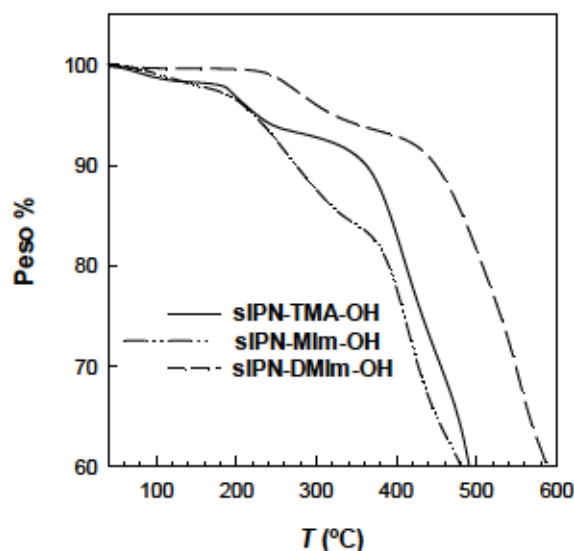


Figura. 6.8. A) y B) Imágenes de una membrana tipo sIPN y C) imagen de SEM para la membrana sIPN-TMA-Cl en una proporción 6:4, un 15% de GE y 90 % de GC.

#### 6.4.3. Propiedades térmicas: análisis termogravimétrico (TGA)

Se llevó a cabo un análisis termogravimétrico con el objetivo de evaluar la estabilidad térmica de las membranas modificadas con TMA e imidazoles y entrecruzadas con TMEDA. En la Figura 6.9 se muestran las curvas de TGA de las membranas sIPN-MIm-OH y sIPN-DMIm-OH con un GC superior e inferior al 100%, respectivamente y TMEDA 5% y, de la membrana sIPN-TMA-OH entrecruzada al 20% y con un GC del 100% en atmósfera de nitrógeno. Todos los polímeros tienen una relación polímero entrecruzado:PSU (6:4). Las curvas de TGA para las redes tridimensionales muestran, principalmente, tres pérdidas de peso. La primera caída se encuentra entre 40 y 150 °C y se relaciona con la pérdida de agua retenida en las membranas. La segunda caída, en el intervalo de temperatura entre 150 y 350 °C, corresponde a la descomposición de los grupos funcionales y de la diamina utilizada como agente entrecruzante. La tercera pérdida de peso, por encima de 350 °C se atribuye a la degradación de las cadenas poliméricas.



**Figura. 6.9.** Curvas de TGA para las membranas de sIPN-TMA-OH, sIPN-MIm-OH y sIPN-DMIm-OH en atmósfera de nitrógeno.

A pesar de que los sistemas de redes poliméricas tridimensionales estudiados presentan tres caídas principales, se observan diferencias en la estabilidad térmica dependiendo del tipo grupo funcional utilizado. Para evaluar que grupo es más estable térmicamente, se han determinado los parámetros térmicos  $T_{OD}$  y  $T_{FD}$  en el intervalo de temperatura en el que tiene lugar la descomposición de los grupos funcionales. Los datos obtenidos se recogen en la Tabla 6.4. Además, se han incluido los valores correspondientes a PSU, CMPSU así como el polímero simple modificado con TMA (PSU-TMA-OH), determinado en la primera pérdida de peso observada.

El polímero comercial PSU Udel® presenta una elevada estabilidad térmica relacionada con la rigidez de los anillos aromáticos en la estructura [16]. Una vez que se produce la primera modificación química mediante la reacción de clorometilación, la estabilidad térmica inicial disminuye debido a la degradación de los grupos clorometilo que se produce a temperaturas inferiores. Al comparar la estabilidad térmica de las redes tipo sIPN variando el grupo funcional se observan ligeras diferencias. Las redes compuestas por TMA y MIm presentan la misma temperatura de inicio de la descomposición del grupo funcional (155 °C). Sin embargo, en la red con DMIm la  $T_{OD}$  se retrasa hasta 25 °C. En general, los grupos imidazolio son más estables térmicamente que el amonio cuaternario [17]. Esto se debe a la degradación del anillo pentagonal en el caso de los imidazolio. La sustitución de un metilo en el átomo de carbono entre los dos átomos de nitrógeno en el caso de DMIm mejora la estabilidad térmica de este grupo funcional si se compara con MIm, el cual presenta un protón ácido en esa posición [18,19]. No obstante, según los resultados obtenidos

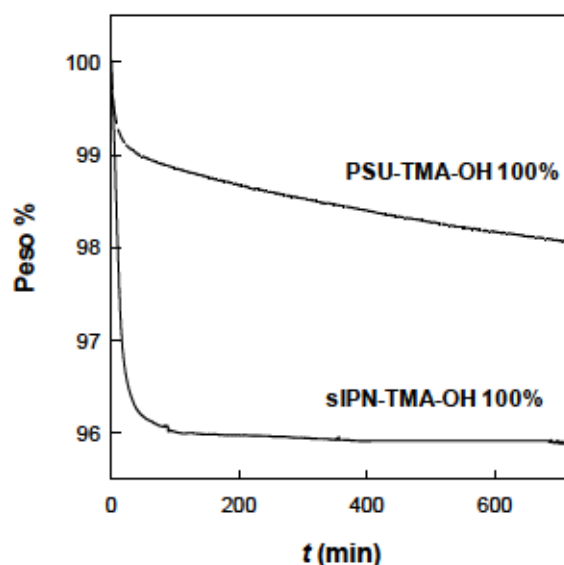
se puede asegurar que las membranas muestran estabilidad térmica en el intervalo de temperatura de trabajo de una pila de combustible de membrana de intercambio aniónico que, habitualmente no sobrepasa los 100 °C.

**Tabla 6.4.** Parámetros térmicos y durabilidad térmica de las membranas no entrecruzadas y con entrecruzamiento con diferentes grupos funcionales

Membrana	$T_{OD}$ (°C)	$T_{FD}$ (°C)	Pérdida de peso <sup>b,c</sup> %
sIPN-TMA-OH 100%	155 <sup>a</sup>	200 <sup>a</sup>	4,09
sIPN-MIm-OH 143%	155 <sup>a</sup>	257 <sup>a</sup>	-
sIPN-DMIm-OH 80%	180 <sup>a</sup>	230 <sup>a</sup>	-
PSU-TMA-OH 100%	-	-	1,93
CMPSU <sup>c</sup>	350	380	-
PSU <sup>c</sup>	500	530	-

<sup>a</sup> Grupos funcionales y agente entrecruzante. Atmósfera de nitrógeno; <sup>b</sup>  $T = 100$  °C y  $t = 12$  h; <sup>c</sup> Atmósfera de aire.

La determinación de la durabilidad térmica de las membranas se llevó a cabo mediante análisis termogravimétrico isoterma a 100 °C durante 12 h bajo atmósfera de aire. En la Figura 6.10 se muestra la pérdida de peso para la membrana de tipo sIPN con TMA en función del tiempo (curva cinética). La pérdida de peso total es del 4,09% (Tabla 6.4). Esta caída se produce, casi en su totalidad, en los primeros minutos del ensayo y se atribuye al agua absorbida entre las cadenas poliméricas de la red. Al tratarse de una red tridimensional, el agua queda retenida en una estructura compleja. El valor obtenido para PSU-TMA-OH es menor (1,03%). En esta membrana la caída inicial es menos pronunciada ya que, al tener una estructura polimérica más sencilla, la cantidad de agua retenida es menor. Sin embargo, una vez que tiene lugar la caída inicial disminuye el peso a lo largo del ensayo y este comportamiento se atribuye a la descomposición del grupo funcional.



**Figura 6.10.** Isotermas de PSU-TMA-OH 100% y sIPN-TMA-OH 100% en atmósfera de aire a 100 °C.

#### 6.4.4. Determinación de la capacidad de absorción de agua y capacidad de intercambio iónico (IEC) de las membranas

La capacidad de absorción de agua expresada en porcentaje en peso y la capacidad de intercambiar iones determinada mediante valoración ácido-base, según los procedimientos descritos en el Capítulo 3, (véase secciones 3.2.3.1 y 3.2.8.) se recogen en las Tablas 6.5 y 6.6. Los valores se han determinado a temperatura ambiente en función de los grados de clorometilación y entrecruzamiento (Tabla 6.5) y variando la proporción de polímero entrecruzado:PSU (Tabla 6.6).

El porcentaje de absorción de agua es bajo para todas las familias estudiadas. Pues, en ningún caso supera el 35%. De forma que, la estabilidad dimensional de las membranas es buena. Al aumentar el GC en membranas con el mismo GE, el porcentaje de absorción de agua aumenta debido al mayor número de grupos funcionales de la membrana.

La influencia del GE en las redes tridimensionales para membranas con el mismo GC presenta la misma tendencia independientemente del grupo funcional. Al aumentar el GE, la capacidad de absorción de agua aumenta. Esto está directamente relacionado con el aumento de grupos TMEDA. La diamina presenta una estructura con dos átomos de nitrógeno alifáticos con una elevada capacidad de solvatación. De forma que, la capacidad de absorción de agua de las membranas resultantes se ve favorecida. También se determinó la capacidad de absorción de agua a 30 y 60 °C. La tendencia observada es similar a la que se obtiene con las membranas a temperatura ambiente al variar el GC y el GE, respectivamente. Al variar el GE en las membranas, el incremento



en la capacidad de absorción de agua no varía significativamente al aumentar la temperatura. Por esta razón, los resultados no se muestran.

Al variar el grupo funcional, si se comparan los resultados obtenidos en las redes con GC superior a 100% y un 15% de entrecruzamiento para una proporción de mezcla polímero entrecruzado:PSU de 6:4, el porcentaje de absorción de agua aumenta según el orden DMIm > MIm > TMA. Posiblemente la polaridad y el tamaño de los grupos iónicos influyan en este parámetro. A pesar de que la naturaleza de TMA es polar, es pequeño, por lo que retiene poca agua [20]. Entre los grupos MIm y DMIm, su estructura es muy similar.

En cuanto a la capacidad para intercambiar iones que presentan las redes tipo sIPN con TMA, MIm y DMIm, al aumentar el GC para un mismo porcentaje de entrecruzamiento y proporción de polímero entrecruzado:polímero libre, la tendencia no es clara. De la misma forma que tampoco se observa una tendencia al aumentar el grado de entrecruzamiento con el IEC. Esto se debe a la complejidad estructural de las redes poliméricas tridimensionales. Existen contribuciones por parte de numerosos factores que influyen en la capacidad de intercambiar iones. No sólo el propio porcentaje de grupos funcionales y el agente entrecruzante, también intervienen el grado de disociación de ambos y la accesibilidad de los aniones para interaccionar con los grupos iónicos de las cadenas poliméricas. Por lo que, puede suceder que algunos efectos se anulen o dejen de ser significativos.



Tabla 6.5. Capacidad de absorción de agua a temperatura ambiente e IEC de AEMs en una proporción 6:4 PSU entrecruzada:PSU

sIPN-TMA-OH			sIPN-MIm-OH			sIPN-DMIm-OH						
GE	Agua absorbida <sup>a</sup> %		IEC (mmol g <sup>-1</sup> )	Agua absorbida <sup>a</sup> %		IEC (mmol g <sup>-1</sup> )	Agua absorbida <sup>a</sup> %		IEC (mmol g <sup>-1</sup> )			
	GC											
	87	>100	87	>100	75	143	75	143	80	143	80	143
20%	0,7	11,5	0,78	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15%	-	4,5	-	0,62	-	-	-	-	33,1	34,1	-	-
5%	-	0,9	-	0,77	8,8	22,0	1,45	2,60	9,6	27,3	1,51	1,48
0%	-	-	-	-	8,4	-	1,20	-	13,5	17,2	1,84	1,48

<sup>a</sup> T = 25 °C.

La variación de la proporción de polímero entrecruzado:PSU también influye en la capacidad de absorción de agua (Tabla 6.6). De tal forma que, al aumentar la proporción de polímero modificado y entrecruzado (carácter hidrofílico) en la red tridimensional, el porcentaje de absorción de agua es mayor. Como era de esperar, el IEC sigue la tendencia esperada, aumenta en función de la proporción de polímero entrecruzado en la mezcla. Esto se relaciona directamente con el incremento en el número de grupos funcionales en la red al disminuir la proporción de polisulfona libre.

Tabla 6.6. Capacidad de absorción de agua a temperatura ambiente e IEC de AEMs con diferente proporción polímero entrecruzado:PSU

GE	sIPN-TMA-OH				sIPN-MIIm-OH				sIPN-DMIIm-OH			
	Agua absorbida <sup>b</sup> %		IEC (mmol g <sup>-1</sup> )		Agua absorbida <sup>b</sup> %		IEC (mmol g <sup>-1</sup> )		Agua absorbida <sup>b</sup> %		IEC (mmol g <sup>-1</sup> )	
	6:4	9:1	6:4	9:1	6:4	9:1	6:4	9:1	6:4	9:1	6:4	9:1
Polímero entrecruzado:PSU												
20%	-	-	0,59	1,61	-	-	-	-	-	-	-	-
15%	-	-	-	-	13,6	17,6	1,18	1,82	33,1	-	-	-
5%	-	-	-	-	18,7	24,3	1,59	1,56	9,8	-	1,51	1,45
0%	-	-	-	-	34,9	41,2	1,29	1,60	13,5	-	1,84	-

<sup>a</sup> GC ~ 80-103%; <sup>b</sup> T = 25 °C.

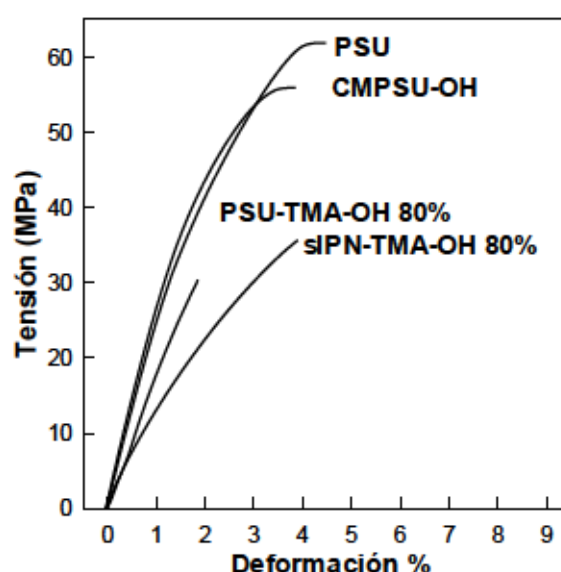
#### 6.4.5. Evaluación de las propiedades mecánicas

El comportamiento mecánico de las membranas basadas en redes tridimensionales tipo sIPN varía al modificar los siguientes parámetros: (i) grado de clorometilación, (ii) grado de entrecruzamiento, (iii) proporción de las mezclas polímero entrecruzado:PSU, (iv) tipo de contraíón (-Cl<sup>-</sup> o -OH<sup>-</sup>), (v) estado de hidratación y (vi) naturaleza del grupo funcional. En esta sección se determina la influencia de cada uno de ellos en las propiedades mecánicas de las redes (véase el procedimiento experimental en la sección 3.2.9).

##### 6.4.5.1. Resistencia a tracción y deformación a rotura

La resistencia a tracción de las membranas se ha determinado mediante ensayos de tracción. En la Figura 6.11. se muestran, a modo de ejemplo, las curvas de tensión-deformación obtenidas para las membranas PSU, CMPSU, PSU-TMA y sIPN-TMA. Estas curvas se registraron para las membranas en forma OH<sup>-</sup> a 30 °C e hidratadas en agua previamente. Al comparar la resistencia a

tracción (TS, por sus siglas en inglés *Tensile Strength*) de la membrana clorometilada (CMPSU) con la membrana de PSU comercial sin modificar medidas en las mismas condiciones, se aprecia un descenso en la resistencia a tracción. La PSU muestra un valor de TS por encima de 60 MPa. Sin embargo, al modificar la cadena polimérica anclando el grupo clorometilo, este valor de TS disminuye en 5 MPa. Esto se debe a la rotura de las cadenas en la reacción de clorometilación [21]. Al introducir el grupo funcional en la estructura, el valor de resistencia a tracción registrado muestra valores inferiores (40-30 MPa). Si se compara la red tridimensional sIPN-TMA-OH con la membrana sencilla de PSU-TMA-OH se observa una mejora considerable de la resistencia y la ductilidad de la membrana aumenta.



**Figura 6.11.** Curvas de tensión-deformación de las membranas: PSU, CMPSU-OH, PSU-TMA-OH y sIPN-TMA-OH (polímero entrecruzado:PSU (6:4), TMA 80% y TMEDA 20%).

La resistencia a tracción de las membranas obtenidas garantiza su funcionamiento en el dispositivo final, ya que las tensiones a las que el material va a ser expuesto, no superan las condiciones ensayadas.

Como membrana de referencia se empleó la red sIPN-TMA con un grado de clorometilación del 100% y un grado de entrecruzamiento del 20%. Narducci *et al.* observaron la influencia del contraíón y del estado de hidratación en las propiedades mecánicas de membranas basadas en PSU modificadas con TMA y DABCO [22]. Los resultados de resistencia a tracción obtenidos para la membrana de referencia variando la proporción polímero entrecruzado:PSU, el

contraíón y el estado de hidratación de las membranas se recogen en la Tabla 6.7. Los valores de deformación a rotura de esta membrana no se muestran en la tabla puesto que las diferencias que se observaron no son significativas. En ningún caso el porcentaje superó el 5% para las membranas hidratadas, mientras que las membranas secadas previamente mostraron valores de deformación por debajo del 3%.

Al aumentar el porcentaje de polímero modificado con TMA y entrecruzado con TMEDA frente a PSU libre, los valores de resistencia a tracción disminuyen. La reacción de clorometilación rompe las cadenas de la PSU y como consecuencia de ello se observa una disminución de la resistencia a tracción. Por otro lado, el entrecruzamiento covalente de las cadenas debería suponer un aumento de la rigidez sin embargo este efecto no es tan significativo como el que ejerce la rotura de las cadenas. Por eso, al aumentar la proporción de polímero modificado y entrecruzado, la resistencia a tracción es más baja.

Además, se ha evaluado el efecto del contraíón (Cl<sup>-</sup> y OH<sup>-</sup>) en las propiedades mecánicas de las membranas. En general las membranas en forma Cl<sup>-</sup> presentan valores de resistencia a tracción superiores a los obtenidos en forma OH<sup>-</sup>. Esto se debe a la presencia de moléculas de agua en la estructura de las membranas en forma OH<sup>-</sup>. El agua ejerce un efecto plastificante contribuyendo a la disminución de las interacciones de van der Waals entre las cadenas del polímero causada por su elevada constante dieléctrica. Este hecho afecta, además, en la disminución de la rigidez de la membrana [23].

El estado de hidratación para la misma membrana y contraíón no supone un cambio sustancial en el comportamiento mecánico de este tipo de redes. Probablemente, debido a la baja capacidad de absorción de estos sistemas.

**Tabla 6.7.** Propiedades mecánicas para las membranas sIPN-TMA con GC = 100% y GE = 20%. Valores de resistencia a tracción (TS) con diferente proporción de polímero entrecruzado:PSU, contraíón y estado de hidratación

sIPN-TMA									
Proporción polímero entrecruzado:PSU									
6:4		7:3				9:1			
TS									
(MPa)									
OH <sup>-</sup> <sub>hidratada</sub>	Cl <sup>-</sup> <sub>seca</sub>	Cl <sup>-</sup> <sub>hidratada</sub>	OH <sup>-</sup> <sub>seca</sub>	OH <sup>-</sup> <sub>hidratada</sub>	Cl <sup>-</sup> <sub>seca</sub>	Cl <sup>-</sup> <sub>hidratada</sub>	OH <sup>-</sup> <sub>seca</sub>	OH <sup>-</sup> <sub>hidratada</sub>	
36±1,0	43±0,2	49±0,4	37±0,4	43±1,8	25±6,7	36±11,1	28±4,14	23±10,6	

Los valores de resistencia a tracción y deformación a rotura de las redes con MIm y DMIm se recogen en la Tablas 6.8. Además de estudiar redes con diferentes grupos funcionales, se ha estudiado la influencia que ejercen la proporción de PSU entrecruzado:PSU libre y el porcentaje de grupos funcionales y de agente entrecruzante en el comportamiento mecánico.

Los efectos que ejercen la naturaleza del grupo funcional así como la variación de la proporción de polímero entrecruzado:polímero libre no son decisivos en el comportamiento mecánico de este tipo de materiales. Esto se debe a los numerosos factores que afectan en estos sistemas de redes tridimensionales tan complejos.

En cambio, al aumentar el porcentaje de grupos funcionales en el polímero los valores de tensión máxima y deformación a rotura disminuyen debido a que las membranas son más frágiles.

Al aumentar el porcentaje de agente entrecruzante en las cadenas de 0 a 15% para un mismo valor de GC y la misma proporción de polímero entrecruzado:PSU, la resistencia a tracción aumenta. El entrecruzamiento covalente en las cadenas poliméricas aumenta la rigidez mejorando el comportamiento mecánico del material.

Al comparar el comportamiento mecánico de estas membranas con el de las membranas de PSU y CMPSU (Figura 6.11), se puede decir que las membranas con un grado de modificación por debajo del 100% muestran una elevada estabilidad mecánica. Además, las membranas compuestas por la red tridimensional con DMIm son las que presentan mejores propiedades mecánicas.



**Tabla 6.8.** Propiedades mecánicas para las membranas basadas en redes tipo sIPN en forma clorada secadas previamente; valores de resistencia a tracción (TS) y deformación a la rotura ( $\epsilon$ ) a 30 °C

GC	GE	sIPN-MIm				sIPN-DMIm			
		6:4		9:1		6:4		9:1	
		TS (MPa)	$\epsilon$ (%)	TS (MPa)	$\epsilon$ (%)	TS (MPa)	$\epsilon$ (%)	TS (MPa)	$\epsilon$ (%)
< 100%	15%	32	5,2	43	2,2	-	-	-	-
	5%	49	5,3	42	4,4	54	7,5	62	7,2
	0%	58	7,0	19	1,9	44	4,6	-	-
> 100%	15%	44	3,6	-	-	-	-	-	-
	5%	12	1,8	-	-	4,9	0,5	-	-
	0%	24	3,3	-	-	-	-	-	-

#### 6.4.5.2. Análisis dinamo-mecánico

Las propiedades termo-mecánicas y los procesos de relajación de las membranas en forma clorada de las redes se analiza mediante la variación del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) y del módulo de pérdida ( $E''$ ) en función de la temperatura. A pesar de que en el dispositivo final la temperatura no alcanza valores tan elevados, las medidas se han llevado a cabo en un intervalo amplio de temperatura para garantizar las buenas propiedades mecánicas de las membranas. Como ejemplo se muestra en la Figura 6.12 la curva de DMA de la red sIPN-MIm-Cl. Todas las curvas de DMA de las membranas sintetizadas presentaban una morfología similar. La familia de redes preparadas muestra dos caídas en el módulo de almacenamiento y dos picos del módulo de pérdida que están directamente relacionados con los procesos de relajación  $\alpha$  asociados, a su vez, con la  $T_g$  de las muestras analizadas. El ligero aumento en el módulo de almacenamiento que se observa hasta alcanzar una temperatura de 110 °C se relaciona con la eliminación de moléculas de agua o incluso disolvente residual (DMSO) que ejercen un efecto plastificante [24,25]. En el caso concreto de

sIPN-MIm-Cl con una proporción polímero entrecruzado:PSU (6:4),  $GC < 100\%$  y  $GE = 15\%$  se observa una primera  $T_{a1}$  a  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  y la segunda  $T_{a2}$  a  $199\text{ }^{\circ}\text{C}$  que se asocian con las cadenas de PSU libre y PSU entrecruzado, respectivamente. Los valores de temperaturas  $T_g$  así como el módulo de almacenamiento obtenidos para cada muestra variando el GC, la proporción de PSU entrecruzado:PSU y el grupo funcional se recogen en la Tabla 6.9.

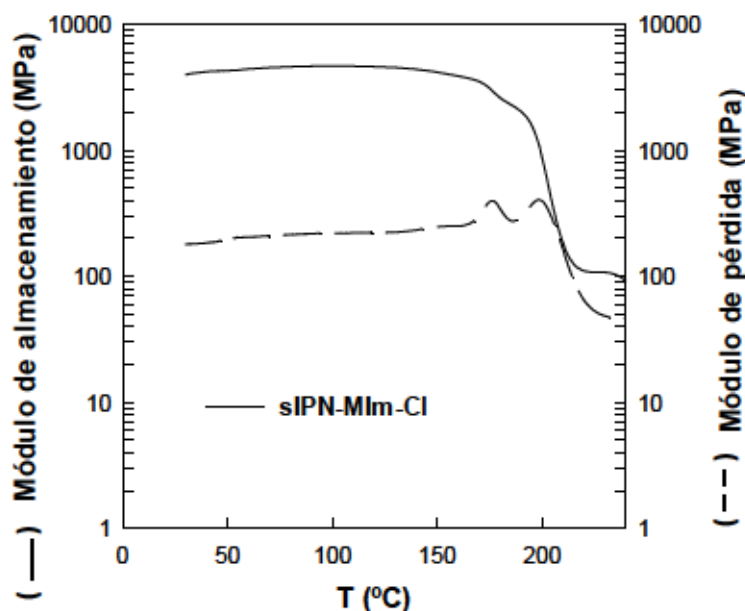


Figura 6.12. Curva de DMA para la membrana sIPN-MIm-Cl con una proporción polímero entrecruzado:PSU (6:4),  $GC < 100\%$  y  $GE = 15\%$ .

En el caso de las membranas sIPN-TMA no se ha podido apreciar con claridad los dos procesos de relajación como en el caso de las redes con imidazoles. Probablemente debido a la proximidad entre ambos procesos.

Cuando el porcentaje de grupos funcionales presentes en la membrana de sIPN-TMA es mayor, el módulo de almacenamiento y  $T_g$  presentan un ligero aumento debido a la rigidez del sistema. De la misma forma que al aumentar la proporción de 6:4 a 9:1 en estas membranas, aumenta también la cantidad de grupos funcionales y, por tanto,  $E'_{30^{\circ}\text{C}}$  y  $T_{g\text{DMTA}}$  presentan mayores valores.

Al comparar los módulos de almacenamiento y  $T_{g\text{DMTA}}$  de las diferentes redes variando el grupo funcional, se observa que sIPN-MIm es el que presenta valores superiores. Estos resultados concuerdan con los datos de IEC y capacidad de absorción de agua. Es la membrana que más agua

absorbe y que presenta un valor IEC más alto (sección 6.4.4). Esto puede deberse a que el porcentaje de grupos MIm es mayor comparado con el resto y esto hace que la rigidez aumente.

**Tabla 6.9.** Módulo de almacenamiento a 50 °C ( $E'_{50^\circ\text{C}}$ ) y temperatura asociada a la relajación  $\alpha$  ( $T_{\alpha}$  DMTA) de sIPN-TMA-OH, sIPN-MIm-Cl y sIPN-DMIm-Cl

GC	GE	sIPN-TMA				sIPN-MIm		sIPN-DMIm	
		6:4		9:1		6:4		6:4	
		$E'_{50^\circ\text{C}}$	$T_{\alpha \text{ DMTA}}$	$E'_{50^\circ\text{C}}$	$T_{\alpha \text{ DMTA}}$	$E'_{50^\circ\text{C}}$	$T_{\alpha \text{ DMTA}}$	$E'_{50^\circ\text{C}}$	$T_{\alpha \text{ DMTA}}$
		(MPa)	(°C)	(MPa)	(°C)	(MPa)	(°C)	(MPa)	(°C)
< 100%	20%	1950	155	-	-	-	-	2741	148, 165
< 100%	15%	-	-	-	-	4280	180, 199		
100%	20%	1700	160	2430	185	-	-		
>100%	20%	2300	173	-	-	-	-		

Las propiedades dinamo-mecánicas de la membrana de referencia sIPN-TMA también se evaluaron en forma Cl<sup>-</sup> y OH<sup>-</sup> puesto que es interesante ver si la presencia de iones hidróxido en las membranas hace que los grupos funcionales sufran degradación por el ataque nucleofílico de estas especies. Este ataque está favorecido al aumentar la temperatura tal y como se ha visto en otras publicaciones [26], sin embargo, no se apreciaron diferencias significativas en este estudio.

#### 6.4.6. Determinación de la conductividad iónica de las membranas en disolución alcalina mediante espectroscopía de impedancia (IS)

La conductividad iónica de las membranas en forma OH<sup>-</sup> se ha determinado mediante IS en la celda de vasos comunicantes (véase Figura 3.2) donde se coloca la membrana en contacto con el electrolito líquido.

En las Figuras 6.13A y 6.13B se muestran los diagramas de Nyquist ( $-Z_{\text{img}}$  frente a  $Z_{\text{real}}$ ) para las membranas sIPN-TMA-OH en una proporción 6:4, un 20% de entrecruzamiento y un GC inferior (Figura 6.13A) y superior a 100% (Figura 6.13B) obtenidos a la misma concentración de KOH = 10<sup>-2</sup> M.

Para la membrana con un GC inferior al 100% aparecen dos semicírculos asociados a dos procesos de relajación diferentes para el sistema electrolito-membrana (Figura 6.13A). El semicírculo a altas frecuencias se atribuye al electrolito líquido utilizado y el de bajas frecuencias se asocia a la membrana. A alta frecuencia (HFA) el semicírculo no intercepta con el origen, indicando la existencia de un elemento resistivo ( $R_1$ ) en serie con los otros dos procesos. Esto se relaciona con el electrolito. Por otro lado, el semicírculo a baja frecuencia (LFA) se asocia a la membrana que contiene al electrolito líquido embebido. Para reproducir el semicírculo localizado a alta frecuencia, se ha considerado un circuito paralelo ( $R_2C$ ). Mientras que, el semicírculo de bajas frecuencias se ha ajustado a un elemento Warburg ( $W_2$ ) en paralelo a una resistencia ( $R_3$ ) [27,28].

En cambio, para la membrana con un GC > 100% se muestran tres semicírculos relacionados a tres procesos de relajación para el sistema electrolito membrana (Figura 6.13B). El semicírculo a altas frecuencias se asocia al electrolito líquido presente. Este primer semicírculo de la izquierda no intercepta con el origen, indicando la presencia de un elemento resistivo ( $R_1$ ) en serie. En el circuito asociado, el primer elemento se describe con una resistencia en paralelo con un condensador puro ( $R_pC_1$ ), relacionado con el electrolito (KOH). El siguiente semicírculo se atribuye a la membrana con el electrolito líquido embebido y se define con la asociación en paralelo de una resistencia ( $R_2$ ) y un Warburg ( $W_{11}$ ). Mientras que, el semicírculo a bajas frecuencias se asociaría a procesos de difusión y el circuito se describe como una resistencia ( $R_3$ ) y un Warburg ( $W_2$ ).

La influencia del GC en la conductividad iónica se determinó a una concentración de KOH. Al aumentar el GC, el arco de baja frecuencia disminuye indicando un aumento en la conductividad de la membrana. Además el GC influye en el comportamiento de la membrana de una forma tan drástica que el circuito equivalente asociado a este caso es diferente.

La resistividad iónica de las membranas basadas en redes tipo sIPN y el comportamiento al variar el grupo funcional se muestra en la Figura 6.13C. En todos los sistemas basados en redes tridimensionales variando únicamente el grupo funcional se han obtenido resultados similares, es decir, la resistividad ( $r_m$ ) disminuye al aumentar la concentración de KOH en el rango estudiado ( $10^{-4}$  a  $10^{-1}$  M). Este hecho refleja la influencia del electrolito líquido embebido en la membrana en las propiedades electroquímicas del material polimérico [27,28,29]. Al comparar las resistividades iónicas de las redes con la de una membrana de referencia de CMPSU, se observa que, en el caso de CMPSU la conductividad iónica se considera despreciable. Esto se debe, fundamentalmente a que CMPSU no contiene los grupos catiónicos anclados en la matriz polimérica responsables del transporte de los iones  $OH^-$ . Si se compara la resistividad iónica de las diferentes redes, el comportamiento es similar entre ellas. Todas presentan conductividad iónica por la presencia de los



grupos catiónicos (TMA, MIm y DMIm, respectivamente). Sin embargo, el que mayor conductividad iónica presenta es el grupo funcional MIm, posiblemente porque es que muestra una capacidad de intercambio iónico mayor (sIPN-MIm-OH con GC = 143%, GE = 5% y proporción polímero entrecruzado:PSU, 9:1 registró un valor de IEC de 2,60 mmol g<sup>-1</sup>) que los otros dos grupos, aunque la diferencia no sea muy significativa.

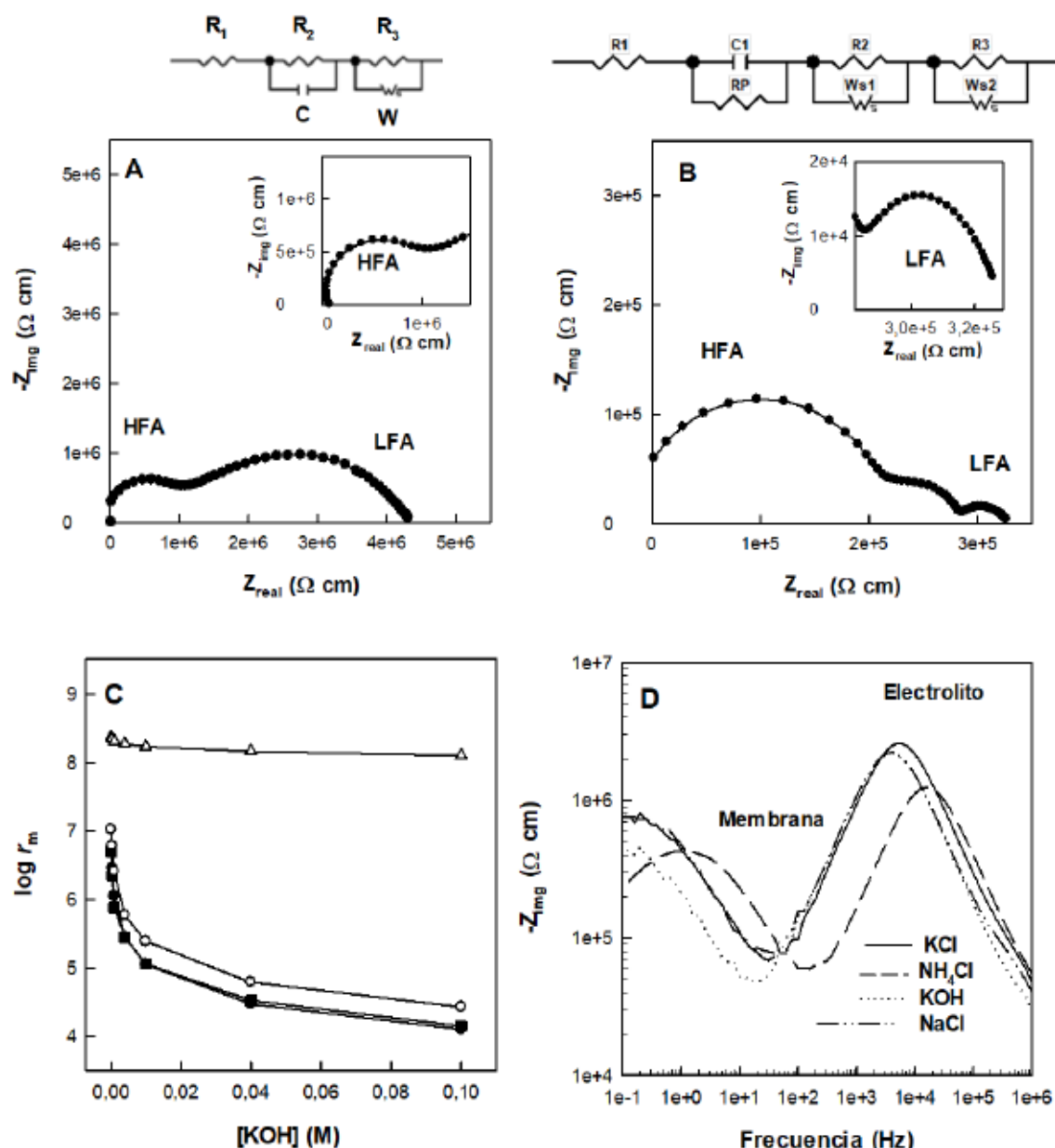
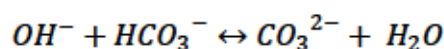
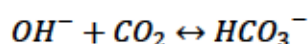


Figura 6.13. Diagrama de Nyquist a  $[\text{KOH}] = 10^{-2} \text{ M}$  para las membranas A) sIPN-TMA-OH 58% y B) sIPN-TMA-OH 111%. C) Variación de la resistividad iónica de las membranas CMPSU ( $\Delta$ ), TMA ( $\blacksquare$ ), MIm ( $\bullet$ ) y DMIm ( $\circ$ ) a temperatura ambiente a diferentes concentraciones de KOH y D) Diagrama de bode para la membrana sIPN-MIm-OH con distintos electrolitos líquidos a una concentración de  $4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  a temperatura ambiente y circuitos equivalentes asociados a los sistemas electrolito-membrana.



El diagrama de Bode ( $-Z_{img}$  frente a frecuencia) obtenido para la membrana sIPN-MIm-OH en disoluciones acuosas de diferentes electrolitos a una concentración de  $4 \cdot 10^{-4}$  M se muestra en la Figura 6.13D y permite determinar el intervalo de frecuencia asociado a cada proceso de relajación. Este estudio con diferentes sales muestra una variación significativa en el intervalo de frecuencias registrado. La mayoría de los electrolitos empleados están compuestos por el anión  $\text{Cl}^-$ , excepto el KOH cuyo anión es  $\text{OH}^-$  que son los iones que se van a transportar. De forma que, la contribución del electrolito líquido va a depender de tres factores, la movilidad de los iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{OH}^-$ , el tamaño y el grado de disociación de las sales estudiadas. El rango de altas frecuencias ( $10^3 < f(\text{Hz}) < 10^6$ ) se atribuye al electrolito líquido mientras que el de bajas frecuencias ( $1 < f(\text{Hz}) < 10^3$ ) se asocia a la contribución de la membrana. En la zona de frecuencia en el diagrama, a partir de  $f(\text{Hz}) = 2 \cdot 10^4$  en adelante, no se observa una variación significativa en la conductividad iónica, a pesar de que está relacionada con el electrolito. Esto se debe a las propias limitaciones del equipo. Sin embargo, sí que se aprecia variación de la conductividad de la membrana en el rango de frecuencia asociado al electrolito en la zona  $10^3 < f(\text{Hz}) < 2 \cdot 10^4$  según el orden  $\text{NH}_4\text{Cl} > \text{KCl} > \text{KOH} > \text{NaCl}$ . Por lo que, el efecto que ejerce el electrolito líquido en el comportamiento electroquímico de la membrana se muestra claramente.

Cabe destacar que en las AEMs, en comparación con las PEMs, los iones hidróxido pueden ser fácilmente intercambiados por iones de mayor tamaño al reaccionar con el  $\text{CO}_2$  del ambiente según la reacción que se muestra a continuación [30,31]. Estos iones se mueven más lentamente que el ión hidróxido por lo que los valores de conductividad suelen ser más bajos en este tipo de membranas y, más difíciles de determinar.



Los valores de movilidad de los aniones se recogen en la Tabla 6.10 [32]. Si bien el ión  $\text{OH}^-$  presenta un valor de movilidad mayor ( $20,64 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) que el del  $\text{Cl}^-$  ( $7,91 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), puede que por el intercambio mencionado anteriormente la conductividad de la membrana en la disolución de KOH no sea la más elevada. Aunque esto podría ser una posible explicación, también influye el grado de disociación de las sales en el medio.

Tabla 6.10. Movilidad de los iones ( $\mu$ ) en agua a 298 K

Ión	$10^8 \cdot \mu^a$ ( $\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
$\text{H}^+$	36,23
$\text{OH}^-$	20,64
$\text{CO}_3^{2-}$	7,46
$\text{HCO}_3^-$	4,61
$\text{Cl}^-$	7,91
$\text{K}^+$	7,62
$\text{Na}^+$	5,19

<sup>a</sup> [32].

En las Tablas 6.11 y 6.12 se recogen los valores de conductividad iónica obtenidos para las membranas con diferentes grupos funcionales variando el GC (superior e inferior al 100%, respectivamente), el GE (0, 5, 15 y 20% respectivamente) y la proporción de polímero entrecruzado en la mezcla.

Para GC altos ( $\text{GC} > 100\%$ ) al aumentar el grado de entrecruzamiento, la conductividad iónica aumenta. Sin embargo, para GC bajos ( $\text{GC} < 100\%$ ) los valores de conductividad iónica más elevados se registran para las membranas sin entrecruzar. Este comportamiento se puede explicar en base al porcentaje de grupos funcionales. Al ser tan pequeño, el efecto de entrecruzamiento estaría enmascarado. Por otro lado, el valor de la conductividad está directamente relacionado con la cantidad de grupos funcionales presentes en su estructura. Por este motivo, al aumentar la proporción de polímero entrecruzado, la conductividad iónica aumenta.

La variación de la conductividad iónica de las redes tridimensionales con diferente grupo funcional presenta una dependencia significativa. Las membranas con imidazoles como grupo funcional presentan valores de conductividad iónica más elevados que para la membrana con amonio cuaternario. Estos resultados se pueden relacionar con el porcentaje de absorción de agua de las membranas (véase sección 6.4.4). El TMA presentaba un porcentaje mucho más bajo que los imidazoles. Si el grupo funcional en este tipo de sistemas presenta una capacidad de hidratación baja

puede influir negativamente en el transporte de iones hidróxido en el medio, mecanismo que no va a estar tan favorecido. El valor más elevado de conductividad iónica se obtuvo para la membrana sIPN-MIm-OH en una proporción de mezcla polímero entrecruzado:PSU libre 9:1.

**Tabla 6.11.** Conductividad iónica de las membranas medidas en KOH (GC>100%)

GE	sIPN-TMA-OH		sIPN-MIm-OH		sIPN-DMIm-OH	
	$\sigma_m^a$ (mS cm <sup>-1</sup> )		$\sigma_m^a$ (mS cm <sup>-1</sup> )		$\sigma_m^a$ (mS cm <sup>-1</sup> )	
	Polímero entrecruzado:PSU					
	6:4	9:1	6:4	9:1	6:4	9:1
20%	0,07	-	-	-	-	-
15%	-	-	0,08	-	0,05	-
5%	-	-	0,06	-	0,04	0,03
0%	-	-	0,03	-	0,01	0,03

<sup>a</sup> Temperatura ambiente,  $f = 10^2$  Hz y [KOH] =  $10^{-1}$  M.

**Tabla 6.12.** Conductividad iónica de las membranas medidas en KOH (GC<100%)

GE	sIPN-TMA-OH		sIPN-MIm-OH		sIPN-DMIm-OH	
	$\sigma_m^a$ (mS cm <sup>-1</sup> )		$\sigma_m^a$ (mS cm <sup>-1</sup> )		$\sigma_m^a$ (mS cm <sup>-1</sup> )	
	Polímero entrecruzado:PSU					
	6:4	9:1	6:4	9:1	6:4	9:1
20%	0,01	-	-	-	-	-
15%	-	-	0,05	0,09	0,02	-
5%	-	-	0,06	0,05	0,04	0,03
0%	-	-	0,08	0,11	0,03	0,04

<sup>a</sup> Temperatura ambiente,  $f = 10^2$  Hz y [KOH] =  $10^{-1}$  M.

Además, al evaluar la influencia de la temperatura en la conductividad iónica de las membranas, es posible conocer el mecanismo de conducción de los iones hidróxido a través de la membrana. Los resultados obtenidos obedecen la ley de Arrhenius en un intervalo de temperatura comprendido entre 30 y 80 °C. Los valores de energía de activación asociados al transporte de iones de OH<sup>-</sup> a través del sistema obtenidos para las redes tridimensionales con distinto grupo funcional (TMA, MIm y DMIm) son de 31, 20 y 34 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Estos valores son similares al obtenido para la membrana de intercambio aniónico con DABCO (21 kJ mol<sup>-1</sup>). En el caso de la red con TMA y DMIm son incluso superiores. Probablemente, debido a la mayor dificultad de los iones para transportarse a través de las estructuras tan complejas.

#### 6.4.7. Estudio de la estabilidad alcalina

El correcto funcionamiento de la pila de combustible implica una buena estabilidad alcalina de la membrana de intercambio aniónico. El grupo funcional anclado a la matriz polimérica en la membrana es el responsable directo de la conductividad iónica de la misma. Por lo que, si el grupo funcional se degrada con el tiempo, el rendimiento de la pila disminuiría.

La estabilidad en medio básico se ha determinado mediante la variación de la conductividad iónica de las membranas cuando se tratan en una disolución de KOH 1 M hasta 336 h. Las medidas de conductividad iónica se realizaron en la celda de conductividad que contiene la disolución de electrolito (KOH) mediante espectroscopía de impedancia tal y como se describió en el apartado 3.2.10. La variación de la conductividad se recoge en la Tabla 6.13.



**Tabla 6.13.** Variación de la conductividad iónica de las membranas basadas en redes tridimensionales poliméricas (GC = 100% y 80%) en  $[\text{KOH}] = 1 \text{ M}$  y  $t = 336 \text{ h}$  a temperatura ambiente

Tiempo de ensayo (h)	$\sigma_m \sigma_{m0}^{-1}$ %		
	TMA	MIm	DMIm
24	100	100	100
48	99	90	100
72	97	80	99
96	99	75	100
168	-	-	99
336	-	-	87

De los tres grupos funcionales empleados, la amina se ha utilizado de forma habitual como grupo funcional en las AEMs ya que presenta elevada estabilidad termoquímica [33,34]. Sin embargo, este grupo funcional es susceptible de sufrir el ataque nucleófilo directo por parte del ión hidróxido. En cambio los imidazoles son una buena alternativa debido a su estabilidad dimensional y elevada conductividad iónica [35].

A pesar de que las membranas con el grupo funcional MIm mostraban mayores valores de conductividad iónica, también presentan mayor inestabilidad en medio alcalino (Tabla 6.13). Esto se debe principalmente a la presencia del hidrógeno ácido del carbono situado entre los dos átomos de nitrógeno del anillo pentagonal. En medio básico se pierde ese protón y el grupo se degrada rápidamente. Sin embargo, en las membranas compuestas por el grupo funcional DMIm, la presencia del grupo metilo sobre el carbono que está entre los dos átomos de nitrógeno impide su degradación. Por eso estas membranas muestran elevada estabilidad química incluso al cabo de 336 h de ensayo.

#### 6.4.8. Caracterización de las membranas tipo sIPN modificadas con MIm y entrecruzadas iónicamente

Los resultados más relevantes de la caracterización térmica, química, mecánica y electroquímica de las redes tridimensionales tipo sIPN con entrecruzamiento iónico compuestas de una mezcla de PSU modificada con MIm y entrecruzada con TMEDA y de SPSU se recogen en la Tabla 6.14.

La caracterización térmica arrojó resultados interesantes en cuanto a  $T_{OD}$  y  $T_{FD}$  al comparar con la membrana sin entrecruzamiento iónico. Al introducir PSU sulfonada en lugar de PSU comercial, la temperatura de inicio de la descomposición se retrasa 20 °C. Este aumento en la estabilidad térmica de la membrana se debe a la interacción electrostática que se produce entre los componentes de la mezcla, de la misma manera que se ha demostrado para otras redes basadas en polímeros sulfonados en AEMFC [10,11]. Por lo que, el entrecruzamiento iónico en estos sistemas mejora la estabilidad térmica de las membranas.

En cuanto a la influencia del entrecruzamiento iónico en las propiedades mecánicas de las membranas en forma clorada, se determinaron la resistencia a tracción y la deformación a rotura a 30 °C. En este tipo de redes se esperaba un aumento de la resistencia a tracción asociado a la presencia de las interacciones electrostáticas entre los grupos iónicos que favoreciera la unión de los polímeros en la mezcla [12,36], sin embargo, el entrecruzamiento iónico en el sistema no supone una mejora sustancial en las propiedades mecánicas. Posiblemente, la causa principal sea la rotura de las cadenas del polímero al llevar a cabo la reacción de sulfonación [13]. De esta forma, el peso molecular de SPSU disminuye si se compara con el peso molecular de la PSU comercial de la membrana control. No obstante, la formación del entrecruzamiento iónico debe compensar este efecto ya que el comportamiento mecánico de ambas membranas es similar.

En relación con la capacidad de intercambio de grupos iónicos en membranas con y sin entrecruzamiento iónico que aparece en la Tabla 6.14 se puede concluir lo siguiente. Por un lado, el IEC es mayor cuando aumenta el GC, tal y como se ha visto en capítulos anteriores. Por otro lado, al evaluar el entrecruzamiento covalente para un GC determinado (75%), parece que los propios cationes del agente entrecruzante contribuyen a mejorar el intercambio iónico. Sin embargo, al comparar los valores de IEC obtenidos para membranas con entrecruzamiento iónico con las membranas control con PSU libre, se aprecia un ligero descenso asociado a la presencia del entrecruzamiento iónico. Esto puede ser debido a las interacciones electrostáticas entre las cadenas, ya que hace que las cadenas se encuentren más próximas entre sí pero también dificulta el paso de los grupos iónicos a su través, hecho que se relaciona directamente con el IEC. Igualmente, este

efecto se observa también en algunos resultados registrados de conductividad iónica determinada en disolución (véase sección 3.2.10, Figura 3.2). De manera que, membranas con SPSU de mayor grado de sulfonación presentan menores valores de conductividad iónica debido a las interacciones electrostáticas entre las cadenas unido a que el número de grupos funcionales en la membrana no es suficiente. Sin embargo, en el caso de  $sIPN_{143,5}$ -SPSU<sub>44</sub> se registra un valor de conductividad mayor que el registrado con la membrana sin sulfonar  $sIPN_{143,5}$ -PSU<sub>44</sub> (109,70 frente a 12,90 mS cm<sup>-1</sup>). El GC en este caso es tan elevado que permite mayor conducción iónica, debido probablemente a que los grupos MIm son muy numerosos. Por lo que cuando el porcentaje de grupos funcionales es muy elevado, el efecto del entrecruzamiento iónico mejora notablemente la conductividad iónica de la membrana.

El efecto del entrecruzamiento iónico en la estabilidad en medio básico se determinó a través de la variación de la conductividad iónica en disolución que tiene lugar cuando las membranas se tratan en una disolución de KOH 1 M entre 24 a 96 h con respecto a la conductividad iónica inicial se muestra en la Tabla 6.14. La influencia del entrecruzamiento iónico en estos resultados es muy positiva puesto que la pérdida de conductividad iónica al cabo de 96 h es mucho menos pronunciada, incluso despreciable en algunos casos, al comparar con la membrana control. Estos resultados se encuentran en concordancia con otros estudios anteriores [7,12], posiblemente como consecuencia de las interacciones en la red entre los grupos funcionales en la mezcla son más fuertes.

Tabla 6.14. Caracterización térmica, química, mecánica y electroquímica de las redes tridimensionales tipo sIPN con entrecruzamiento iónico

Membrana	Parámetros térmicos <sup>a</sup>		Propiedades mecánicas <sup>b</sup>		IEC <sup>c</sup> (mmol g <sup>-1</sup> )	10 <sup>3</sup> · $\sigma_m$ <sup>d</sup> (mS cm <sup>-1</sup> )	Estabilidad química <sup>e</sup>
	$T_{OD}$	$T_{FD}$	TS	$\epsilon$			$\sigma_m \sigma_{m0}^{-1}$
	(°C)	(°C)	(MPa)	%			%
sIPN <sub>143,5</sub> -SPSU <sub>44</sub>	175	257	15±3,0	2,6±0,4	1,16	109,70	95,4
sIPN <sub>143,5</sub> -SPSU <sub>8</sub>	-	-	-	-	-	2,33	-
sIPN <sub>143,5</sub> -PSU	155	257	12±4,0	1,8±0,9	2,60	12,90	84
sIPN <sub>75,5</sub> -SPSU <sub>44</sub>	-	-	44±2,0	3,5±0,4	0,94	0,21	100
sIPN <sub>75,5</sub> -SPSU <sub>8</sub>	-	-	-	-	-	17,37	-
sIPN <sub>75,5</sub> -PSU	-	-	49±3,0	5,3±0,6	1,45	1,24	45
sIPN <sub>75,0</sub> -SPSU <sub>44</sub>	-	-	52±2,0	10±2,0	1,16	0,11	-
sIPN <sub>75,0</sub> -SPSU <sub>8</sub>	-	-	-	-	-	12,52	-
sIPN <sub>75,0</sub> -PSU	-	-	58±2,0	7±3,0	1,20	37,32	-

<sup>a</sup> Grupo MIm, grupos sulfónicos en el caso de la membrana con SPSU y TMEDA; <sup>b</sup>  $T = 30^\circ\text{C}$  y forma Cl<sup>-</sup> y seca; <sup>c</sup> Temperatura ambiente; <sup>d</sup> Temperatura ambiente,  $f = 10^3$  Hz y  $[\text{KOH}] = 10^{-1}$  M; <sup>e</sup>  $[\text{KOH}] = 1$  M y  $t = 96$  h.



## 6.5. Conclusiones

- I. Se han preparado con éxito membranas de intercambio aniónico a partir de redes poliméricas tridimensionales tipo sIPN (*semi-Interpenetrated Polymer Network*). Estas redes constan de un componente hidrofílico de polisulfona modificada con diferentes grupos catiónicos (amonio cuaternario, *N*-metilimidazolio y 1,2-dimetilimidazolio) y entrecruzada covalentemente con *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina responsable de la conductividad iónica del material. El componente sin entrecruzar de la mezcla es polisulfona libre sin modificar de carácter más hidrófobo que sustenta la estabilidad dimensional del material.
- II. La estructura química de las membranas sin entrecruzar se caracterizaron mediante RMN-<sup>1</sup>H. Se han evaluado las propiedades térmicas, mecánicas y electroquímicas de las membranas en función del porcentaje de grupos trimetilamina, *N*-metilimidazol y 1,2-dimetilimidazol, respectivamente, y de agente entrecruzante así como la proporción de polisulfona libre en la red tridimensional.
- III. Las membranas obtenidas a partir de redes tipo sIPN presentan mejores propiedades mecánicas que las obtenidas a partir de polisulfona modificada con grupos funcionales. Los valores de resistencia a tracción son superiores a los obtenidos con polisulfona sin entrecruzar. Este hecho se puede atribuir al entrecruzamiento covalente que se establece entre las cadenas poliméricas desde el punto de vista estructural y a la baja capacidad de absorción de agua que exhiben estos materiales, favoreciendo así su estabilidad dimensional.
- IV. La conductividad iónica de las membranas basadas en redes tipo sIPN no mejora sustancialmente con respecto a las obtenidas a partir del polímero libre. Parte de los grupos funcionales catiónicos se han reemplazado por el agente entrecruzante y, este hecho, unido a la menor facilidad para solvatare podrían explicar este comportamiento. Si estudiamos el efecto que ejerce la naturaleza del grupo catiónico en la conducción de iones hidróxido se observa que las membranas con *N*-metilimidazolio presentan mayor conductividad iónica. El porcentaje de entrecruzamiento y de clorometilación del polímero no ejercen un efecto muy significativo.
- V. Se han obtenido membranas con una elevada estabilidad en medio básico. La estructura química del grupo funcional ejerce una influencia notable en la estabilidad alcalina del material. Así, la membrana con el grupo 1,2-dimetilimidazolio es la que mayor estabilidad presenta debido que las posiciones susceptibles de ser atacadas por los iones hidróxido del medio están bloqueadas confiriéndole así un efecto protector.

- VI. Con este tipo de sistemas complejos se han podido sintetizar membranas estables, no sólo desde el punto de vista dimensional sino también químico. Además la posibilidad de introducir modificaciones en la red (tipo de polímeros, agente entrecruzante, grupos funcionales o relación entre los componentes de la mezcla, entre otros) permite diseñar nuevos sistemas con propiedades optimizadas. Por tanto, se pueden considerar una buena opción para la síntesis de membranas de intercambio aniónico.

## 6.6. Bibliografía

- [1] G. Couture, A. Alaaeddine, F. Boschet, B. Ameduri, Polymeric materials as anion-exchange membranes for alkaline fuel cells, *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 1521-1557.
- [2] G. S. Gohil, V. K. Shahi, R. Rangarajan, Comparative studies on electrochemical characterization of homogeneous and heterogeneous type of ion-exchange membranes, *J. Membr. Sci.* 240 (2004) 211-219.
- [3] C. Wen, L. Lu, X. Li, Mechanically robust gelatin-alginate IPN hydrogels by a combination of enzymatic and ionic crosslinking approaches, *Macromol. Mater. Eng.* (2014) 504-513.
- [4] N. J. Robertson, H. A. Kostalik IV, T. J. Clark, P. F. Mutolo, H. D. Abruña, G. W. Coates, Tunable high performance cross-linked alkaline anion exchange membranes for fuel cell applications, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2011) 3400-3404.
- [5] J. Pan, L. Zhu, J. Han, M. A. Hickner, Mechanically Tough and Chemically Stable Anion Exchange Membranes from Rigid-Flexible Semi-Interpenetrating Network, *Chem. Mater.* 27 (2015) 6689-6698.
- [6] W. Lu, Z. G. Shao, G. Zhang, Y. Zhao, B. Yi, Crosslinked poly(vinylbenzyl chloride) with a macromolecular crosslinker for anion exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources* 248 (2014) 905-914.
- [7] S. S. He, A. L. Strickler, C. W. Frank, A semi-interpenetrating network approach for dimensionally stabilizing highly-charged anion exchange membranes for alkaline fuel cells, *ChemSUSChem* 8 (2015) 1472-1483.
- [8] D. S. Kim, C. H. Fujimoto, M. R. Hibbs, A. Labouriau, Y.-K. Choe, Y. S. Kim, Resonance stabilized perfluorinated ionomers for alkaline membrane fuel cells, *Macromolecules*, 46 (2013) 7826-7833.
- [9] B. Lin, L. Qiu, J. Lu, F. Yan, Cross-linked alkaline ionic liquid-based polymer electrolytes for alkaline fuel cell applications, *Chem. Mat.* 22 (2010) 6718-6725.
- [10] Z. Li, Z. Jiang, H. Tian, S. Wang, B. Zhang, Y. Cao, G. He, Z. Li, H. Wu, Preparing alkaline anion exchange membrane with enhanced hydroxide conductivity via blending imidazolium-functionalized and sulfonated poly(ether ether ketone), *J. Power Sources* 288 (2015) 348-392.

- [11] V. R. Hande, S. K. Rath, S. Rao, S. Praveen, S. Sasane, M. Patri, Effect of constrained amorphous region on properties of acid-base polyelectrolyte membranes based on sulphonated poly(ether ether ketone) and nonconjugated diamine, *J. Membr. Sci.* 499 (2016) 1-11.
- [12] Y. Xu, N. Ye, D. Zhang, J. Yang, R. He, Ionic crosslinking of imidazolium functionalized poly(aryl ether ketone) by sulfonated poly(ether ether ketone) for anion exchange membranes, *J. Colloid Interface Sci.* 497 (2017) 333-342.
- [13] C. Iojoiu, P. Genova-Dimitrova, M. Maréchal, J. Y. Sánchez, Chemical and physicochemical characterizations of ionomers, *Electrochim. Acta* 5 (2006) 4789-4801.
- [14] A. M. Martos, J. Y. Sanchez, A. Várez, B. Levenfeld, Electrochemical and structural characterization of sulfonated polysulfone, *Polym. Testing* 45 (2015) 185-193.
- [15] K. Lin, Y. Liu, S. D. Poynton, A. L. Ong, J. R. Varcoe, L. Wu, Y. Li, K. Liang, Q. Li, T. Xu, Cross-linked anion exchange membranes for alkaline fuel cells synthesized using a solvent free strategy, *J. Power Sources* 233 (2013) 256-268.
- [16] E. Avram, M. A. Brebu, A. Warshawsky, C. Vasile, Polymers with pendent functional groups. V. Thermo-oxidative and thermal behavior of chloromethylated polysulfone. *Polym. Degrad. Stabil.* 69 (2000) 175-181.
- [17] H. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen, Thermal properties of imidazolium ionic liquids, *Thermochim. Acta* 97 (2000) 357-358.
- [18] R. T. Carlin, J. Fuller, Molten salts: from fundamentals to applications, M. Gaune-Escard (Ed), NATO Science Series, Kluwer Academic Publishers, United Kingdom, 2002, 321-344.
- [19] W. H. Awad, J. W. Gilman, M. Nyden, R. H. Harris, T. E. Sutto, J. Callahan, P. C. Trulove, H. C. Delong, D. M. Fox, Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites, *Thermochim. Acta* 409 (2004) 3-11.
- [20] C. Yang, S. Wang, W. Ma, L. Jiang, G. Sun, Comparison of alkaline stability of quaternary ammonium- and 1,2-methylimidazolium-based alkaline anion exchange membranes, *J. Membr. Sci.* 487 (2015) 12-18.
- [21] P. P. Yatin, W. L. Jarrett, K. A. Mauritz, Deterioration of mechanical properties: A cause for fuel cell membrane failure, *J. Membr. Sci.* 356 (2010) 7-13.
- [22] R. Narducci, J. F. Chailan, A. Fahs, L. Pasquini, M. L. Di Vona, P. Knauth, Mechanical properties of Anion exchange membranes by combination of tensile stress-strain tests and dynamic mechanical analysis, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 54 (2016) 1180-1187.



- [23] H. Y. Hou, B. Maranesi, J. F. Chailan, M. Khadhraoui, R. Polini, M. L. Di Vona, P. Knauth, Crosslinked SPEEK membranes: mechanical, thermal and hydrothermal properties, *J. Mater. Res.* 27 (2012) 1950-1957.
- [24] S. Kundu, L. C. Simon, M. Fowler, S. Grot, Mechanical properties of Nafion<sup>TM</sup> electrolyte membranes under hydrated conditions, *Polymer* 46 (2005) 11707-11715.
- [25] Y. Paik, S. A. Chae, O. H. Han, H. S. Youp, H. H. Yong, Influence of water and degree of sulfonation on the structure and dynamics of SPEEK studied by solid-state <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H NMR, *Polymer* 50 (2009) 2664-2673.
- [26] M. L. Di Vona, R. Narducci, L. Pasquini, K. Pelzer, P. Knauth, Anion-conducting ionomers: study of type of functionalizing amine and macromolecular cross-linking, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 14039-14049.
- [27] J. Benavente, J. M. García, R. Riley, A. E. Lozano, J. de Abajo, Sulfonated poly(ether ether sulfones). Characterization and study of dielectrical properties by impedance spectroscopy, *J. Membr. Sci.* 175 (2000) 43-52.
- [28] J. Benavente, X. Zhang, R. Garcia Valls, Modification of polysulfone membranes with polyethylene glycol and lignosulfate: electrical characterization by impedance spectroscopy measurements, *J. Colloid. Int. Sci.* 285 (2005) 273-280.
- [29] L. An, T. S. Zhao, Q. X. Wu, L. Zeng, Comparison of different types of membrane in alkaline direct ethanol fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy* 37 (2012) 14536-14542.
- [30] X. Wang, W. Conway, R. Burns, N. McCann, M. Maeder, Comprehensive study of the hydration and dehydration reactions of carbon dioxide in aqueous solution, *J. Phys. Chem. A* 114 (2010) 1734-1740.
- [31] T. D. Myles, K. N. Grew, A. A. Peracchio, W. K. S. Chiu, Transient ion exchange of anion exchange membranes exposed to carbon dioxide, *J. Power Sources* 296 (2015) 225-236.
- [32] J. R. Varcoe, P. Atanassov, D. R. Dekel, A. M. Herring, M. A. Hickner, P. A. Kohl, A. R. Kucernak, W. E. Mustain, K. Nijmeijer, K. Scott, T. Xu, L. Zhuang, Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 3135-3191.
- [33] S. Maurya, S. H. Shin, M. K. Kim, S. H. Yun, S. H. Moon, Stability of composite anion exchange membranes with various functional groups and their performance for energy conversion, *J. Membr. Sci.* 443 (2013) 28-35.

- [34] J. Zhou, J. Guo, D. Chu, R. Chen, Impacts of anion-exchange-membranes with various ionic exchange capacities on the performance of  $H_2/O_2$  fuel cells, *J. Power Sources* 219 (2012) 272-279.
- [35] J. Miyake, K. Fukasawa, M. Watanabe, K. Miyatake, Effect of ammonium groups on the properties and alkaline stability of poly(arylene ether)-based anion exchange membranes, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 52 (2014) 383-389.
- [36] P. Kanakasabai, A. P. Deshpande, S. Varughese, Novel polymer electrolyte membranes based on semi-interpenetrating blends of poly(vinyl alcohol) and sulfonated poly(ether ether ketone), *J. Appl. Polym. Sci.* 127 (2012) 2140-2151.

## **Capítulo 7:**

**MEMBRANAS DE INTERCAMBIO ANIÓNICO.**

**MODIFICACIÓN DE MONÓMEROS PARA LA  
OBTENCIÓN DE COPOLÍMEROS MULTIBLOQUE**





## Capítulo 7:

### MEMBRANAS DE INTERCAMBIO ANIÓNICO. MODIFICACIÓN DE MONÓMEROS PARA LA OBTENCIÓN DE COPOLÍMEROS MUTIBLOQUE

#### 7.1. Introducción

Las membranas de intercambio aniónico descritas en los Capítulos 5 y 6 de esta memoria se prepararon a partir de PSU como matriz polimérica debido, fundamentalmente, a sus excelentes propiedades mecánicas y térmicas y su elevada estabilidad química [1]. Las membranas más sencillas se componían de PSU modificada con DABCO que, a su vez, se utilizaba como agente entrecruzante (véase Capítulo 5). Estos materiales presentaban una elevada capacidad de absorción de agua que limitaba su estabilidad dimensional pero que pudo optimizarse con el entrecruzamiento covalente de las cadenas de polímero. En esta línea, se prepararon membranas cuyo esqueleto polimérico estaba constituido por redes tridimensionales parcialmente entrecruzadas con PSU libre (sIPNs) (Capítulo 6). La capacidad de absorción de agua de estas membranas estaba mucho más controlada y las propiedades mecánicas del material mejoraron sustancialmente. Sin embargo, estos materiales mostraban bajos valores de conductividad debido, probablemente, a que la distribución de los grupos funcionales y del agente entrecruzante en el polímero no era uniforme. Aunque se ha demostrado que el efecto del entrecruzamiento iónico de la PSU modificada consigue generar canales para el transporte de iones mucho más próximos entre sí, si no se hace de forma controlada, es posible que muchos de esos canales no presenten salida [2].

En este contexto, para mejorar la estabilidad dimensional y la conductividad iónica controlando la capacidad de absorción de agua de las AEMs, se propuso la síntesis de copolímeros multibloque [3]. Por un lado, el peso molecular que se puede obtener con estos materiales es muy elevado puesto que se obtienen estructuras lo suficientemente robustas como para alojar un elevado número de grupos funcionales y las propiedades mecánicas de la membrana se mantienen. Por otro lado, es posible crear canales iónicos mediante el diseño de estructuras poliméricas basadas en separación de fases (bloques hidrófobos e hidrofílicos) es decir, con este tipo de estructuras se pueden concentrar los grupos iónicos en uno de los bloques obteniendo composiciones ordenadas

con elevada conductividad iónica. Esto no sería posible en el caso de los copolímeros aleatorios (formados por monómeros que se insertan sin orden) o incluso estadísticos (compuestos por monómeros que se insertan según una distribución secuencial que obedece las leyes estadísticas) [4,5] (Figura 7.1).

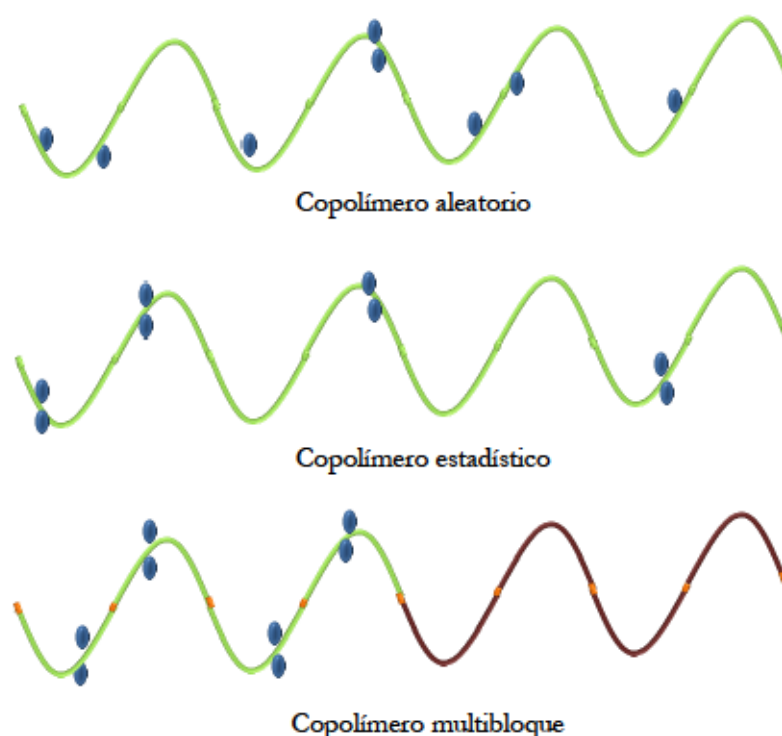


Figura 7.1. Esquemas de estructuras en copolímeros.

En los últimos años se han publicado varios trabajos que describen las ventajas de utilizar copolímeros multibloque para preparar membranas. Por ejemplo, Weiber *et al.* prepararon copolímeros multibloque de PES con bloques hidrofílicos que contenían anillos de dioxifenileno modificados con grupos amonio. Las membranas resultantes presentaban valores de conductividad iónica más elevados que los obtenidos con copolímeros estadísticos. Este comportamiento se puede atribuir a la agrupación de los grupos amonio cuaternario en un mismo bloque [6]. Park *et al.* sintetizaron copolímeros multibloque y copolímeros aleatorios compuestos por PES y modificados con TMA de similar peso molecular y porcentaje de grupos funcionales. Los copolímeros multibloque presentaban mayor conductividad iónica que los copolímeros aleatorios y, además, en estos últimos, no se observó una correlación clara entre parámetros como el IEC o la capacidad de absorción de agua y los valores de conductividad [7].

En una primera aproximación en esta tesis doctoral se prepararon copolímeros multibloque formados por (i) unidades polisulfona (PSU y PPSU) (Capítulo 4) y (ii) unidades PSU y PPSU con bloques PES con anillos fluorados para utilizarlos como matriz polimérica en AEMs. Sin embargo, la reacción de clorometilación del copolímero que es la etapa previa a la modificación con grupos catiónicos (véase el Apartado 5.3.2.1 del Capítulo 5) no pudo realizarse tal y como se esperaba ya que el porcentaje de grupos clorometilo que se anclaron a la cadena polimérica era muy bajo. Las principales limitaciones que se encontraron se detallan a continuación. En primer lugar, el porcentaje de grupos clorometilo así como la posición que ocupan en la cadena de polímero no se podían controlar con precisión [8]. Además, los agentes clorometilantes, algunos de ellos cancerígenos como el clorometil metil éter, provocan la ruptura de las cadenas poliméricas obteniéndose así polímeros de menor peso molecular, que presentan peores propiedades mecánicas [9]. Por otro lado, los copolímeros multibloque de elevado peso molecular no son solubles en disolventes orgánicos (o lo son pero parcialmente, en función de la polaridad de los bloques hidrofílicos e hidrofóbicos) y este hecho dificulta su modificación ya que se suele llevar a cabo en disolución orgánica. Y al igual que en otros trabajos anteriores [10], al intentar clorometilar en un porcentaje elevado se obtenían copolímeros entrecruzados. Por tanto, aunque la reacción de sulfonación de los copolímeros PSU/PPSU se pudo llevar a cabo sin problema y utilizarse en membranas de intercambio protónico (véase Capítulo 4) su modificación con grupos catiónicos presentaba todas estas limitaciones. Por tanto, la modificación de copolímeros multibloque (con el objetivo de obtener una composición de bloques hidrófobos e hidrófilicos que permita la existencia de microfasas compuestas por canales donde los aniones  $\text{OH}^-$  se transporten con mayor facilidad) a través de la introducción de grupos clorometilo no parece ser la mejor opción para la síntesis de AEMs [11].

En este contexto, la modificación de monómeros como paso previo a la polimerización podría ser una buena alternativa en la síntesis de membranas basadas en copolímeros multibloque ya que el grupo catiónico se introduciría inicialmente en el monómero que es una molécula más sencilla y, en principio, la reacción no estaría tan desfavorecida como en el copolímero. Wang *et al.*, prepararon membranas de PES a partir de monómeros que modificaron con dimetilamina [12].

En este capítulo se describe la síntesis de copolímeros multibloque a partir de monómeros modificados con grupos que contienen nitrógeno. Se proponen diferentes rutas de síntesis y para ello se modifican los monómeros de partida y el grupo funcional. En todas las propuestas de síntesis se modifica el monómero 4,4'-dihidroxibifenilo (BP) y los compuestos dimetilamina (DA),  $N,N,N'$ -trimetildiamina (TRMEDA) e imidazol mostrados en la Figura 7.2 se prueban para la modificación. Las aminas y los compuestos que contienen el anillo de imidazol son buenos grupos funcionales y,

de hecho, se utilizan ampliamente en una gran variedad de polímeros aromáticos como la PSU [13,14]. Los monómeros 4,4'-difluoro-difenil sulfona (DFDPS), 4,4'-dihidroxi-difenil sulfona (DHDPS) y decafluoro bifenilo (DFBF) también participan en las síntesis de los copolímeros multibloque. En cada propuesta se combinan distintos monómeros y como resultado de ello se obtienen copolímeros con diferentes segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos que van a condicionar las propiedades de las membranas resultantes, como, por ejemplo, la conductividad iónica o la estabilidad mecánica.

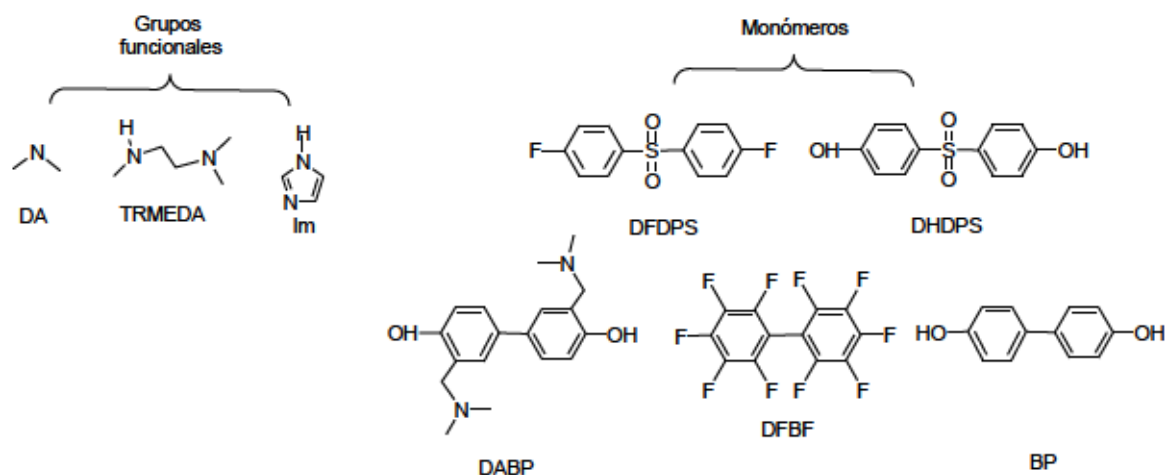


Figura 7.2. Grupos funcionales y monómeros empleados en la preparación de los copolímeros.



## 7.2. Objetivos

En este capítulo se describen diferentes propuestas de síntesis de membranas de intercambio aniónico basadas en copolímeros multibloque obtenidos a partir de monómeros modificados para su aplicación en pilas de combustible de baja temperatura como electrolitos sólidos. Para alcanzar el objetivo principal se establecen las siguientes etapas:

- I. Síntesis del monómero 4,4'-dihidroxibifenilo modificado con diferentes grupos funcionales. Las aminas dimetilamina y *N,N,N'*-trimetildiamina y el imidazol se utilizan para la modificación. Caracterización estructural de los monómeros y determinación del porcentaje de grupos funcionales anclados al monómero mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón.
- II. Preparación de nuevos copolímeros multibloque mediante reacción de policondensación en *one-pot two-step* con los monómeros modificados y sin modificar. Caracterización estructural de los copolímeros mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón
- III. Obtención de los grupos nitrogenados catiónicos de los copolímeros multibloque mediante reacción de metilación.
- IV. Preparación de membranas de intercambio aniónico a partir de los copolímeros multibloque mediante *casting*. Ensayos de solubilidad, evaluación de la estabilidad alcalina, propiedades mecánicas y electroquímicas de las mismas.



### 7.3. Procedimiento experimental

#### 7.3.1. Materiales y reactivos

La modificación de los monómeros se llevó a cabo con los siguientes reactivos: formaldehído en disolución (37,0% p/v) suministrado por Sigma-Aldrich, dimetilamina en disolución (DA, 33,0%) e imidazol (Im, 99,0%) suministrados por Alfa Aesar y *N,N,N'*-trimetiletilendiamina (TRMEDA, 98,0%), suministrado por Acros Organics. En la síntesis de los copolímeros de bloque se emplearon los siguientes monómeros: DFDPS, BP, DHDPS y DFBF suministrados por Alfa Aesar y DABP sintetizado en el laboratorio. Antes de su utilización, el monómero DFBF se sublimó a vacío a 60 °C. El monómero DABP se recrystalizó en etanol y los demás monómeros comerciales se recrystalizaron en isopropanol. El carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ ,  $\geq 99,0\%$ ) fue suministrado por Acros Organics. Los disolventes *N,N*-dimetilacetamida (DMAc, 99,5%), tolueno (99,8%), etanol ( $\geq 99,8\%$ ) y ciclohexano ( $\geq 99,7\%$ ) se utilizaron en la reacción de copolimerización y fueron suministrados por Sigma-Aldrich. Para llevar a cabo la reacción de metilación se empleó el yodometano ( $CH_3I$ , 99,5%) suministrado por Sigma-Aldrich. Finalmente, para la caracterización estructural de las muestras mediante RMN- $^1H$  se utilizaron los disolventes dimetilsulfóxido- $d_6$  (DMSO- $d_6$ , 99,9%) suministrado por Acros Organics y cloroformo- $d$  ( $CDCl_3$ - $d$ , 99,9%) por Sigma-Aldrich.

#### 7.3.2. Síntesis de membranas de intercambio aniónico basadas en copolímeros multibloque

##### 7.3.2.1. Síntesis de monómeros modificados con grupos funcionales

Se ha seguido el procedimiento descrito por Wang *et al.* [15] para modificar los monómeros. En la Figura 7.3 se muestra la reacción de modificación del monómero BP con Im y TRMEDA para obtener los monómeros ImBP y TRMEDABP, respectivamente. En un matraz de fondo redondo de 250 mL de tres bocas, con agitación magnética y en atmósfera inerte de Argón, se añadió BP disuelto en etanol, el grupo funcional correspondiente y formaldehído. Los reactivos se añadieron en las proporciones recogidas en la Tabla 7.1 para cada tipo de monómero. La reacción se mantuvo a 20 °C durante 48 h. En ambos casos, la purificación de los monómeros modificados (ImBP y TRMEDABP) se realizó mediante liofilización empleando una mezcla de etanol y agua. Los sólidos obtenidos se secaron a vacío a 60 °C durante 24 h.

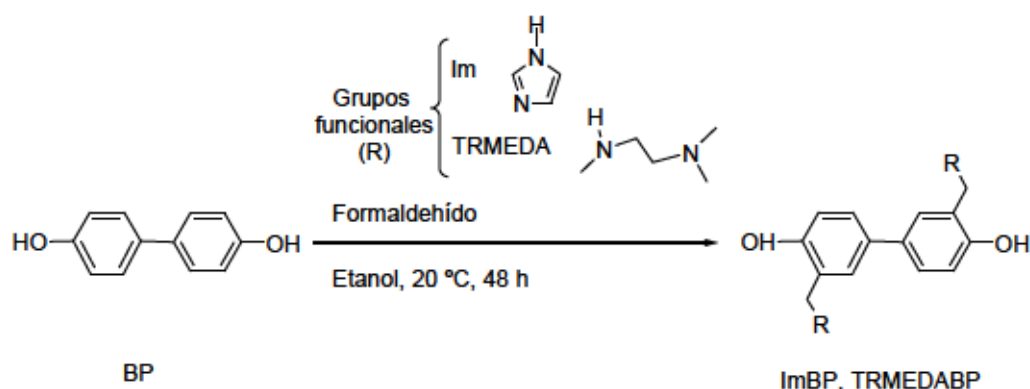


Figura 7.3. Reacción de modificación del monómero BP con Im y TRMEDA.

En la Figura 7.4 se muestra la reacción de modificación de BP para la obtención de DABP. El procedimiento es similar al anterior. En el matraz de reacción se añadió el monómero BP (11,00 g, 59,1 mmol) disuelto en etanol (100 mL), una disolución acuosa de dimetilamina (8,90 mL, 177,4 mmol) y formaldehído (6,89 mL, 236,4 mmol). La reacción se mantuvo a 20 °C durante 48 h. El precipitado obtenido se filtró y se lavó con agua destilada. Finalmente DABP se recrystalizó en etanol y se secó a vacío a 60 °C durante 24 h.

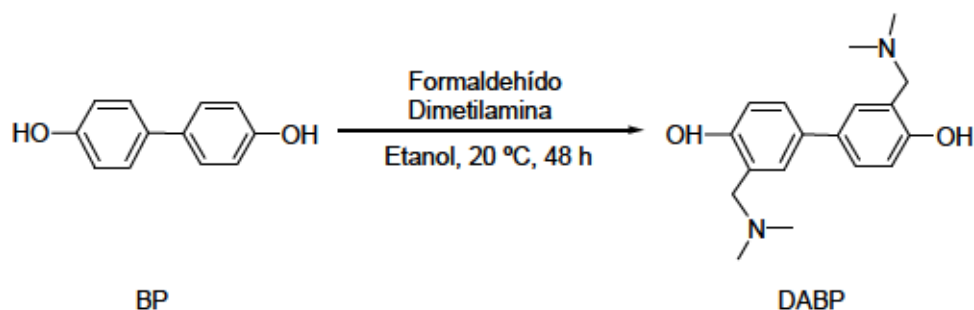


Figura 7.4. Reacción de modificación del monómero BP.

Tabla 7.1. Relaciones molares utilizadas en la reacción de modificación y métodos de purificación

Monómero modificado	BP:Grupo funcional	BP:Formaldehído	Purificación
ImBP	1:6	1:7	Liofilización en mezcla etanol:agua 50:50
TRMEDABP	1:6	1:7	Liofilización en mezcla etanol:agua 50:50
DABP	1:3	1:4	Recristalización en etanol

### 7.3.2.2. Síntesis de los copolímeros multibloque

Los copolímeros multibloque se prepararon por policondensación *one-pot two-step synthesis* (véase Capítulo 4). Los monómeros utilizados y el tiempo de reacción empleado en la preparación de los copolímeros DABP/FPES, FDABP/PPSU y FDABP/FPES se recogen en la Tabla 7.2. Todas las síntesis se llevaron a cabo en DMAc con  $K_2CO_3$  anhidro como catalizador. Se utilizaron tolueno y ciclohexano como agentes azeotrópicos para eliminar el agua. En las Figuras 7.5, 7.6 y 7.7 se muestran las etapas que forman parte de la síntesis de los copolímeros DABP/FPES, FDABP/PPSU y FDABP/FPES, respectivamente. El procedimiento experimental seguido para la síntesis de los copolímeros se describe a continuación. En un matraz de tres bocas con Dean-Stark, agitación mecánica y en atmósfera inerte de Argón se colocaron los monómeros que constituirán el bloque 1 tal y como se muestra en la Tabla 7.2 y  $K_2CO_3$  anhidro. Se adicionó DMAc al matraz de reacción para disolver los monómeros y seguidamente se adicionó el agente azeotrópico. El matraz se mantuvo 4 h a la temperatura correspondiente (Figuras 7.5, 7.6 y 7.7) para deshidratar el sistema y, transcurrido este tiempo, la temperatura se incrementó hasta 180 o 110 °C, dependiendo de si se trabaja con tolueno o ciclohexano para eliminarlo del sistema de reacción. Una vez realizada la destilación, el matraz se mantuvo a la temperatura y el tiempo indicados en la Tabla 7.2 en función del tipo de copolímero. Finalizada la reacción, se añadieron al mismo matraz los monómeros disueltos en DMAc para la preparación del segundo bloque y  $K_2CO_3$  anhidro. La mezcla se mantuvo a la temperatura y el tiempo indicado en cada figura, hasta que se observó un cambio brusco en la viscosidad. El copolímero se precipitó y se lavó con agua destilada. Finalmente, se secó a vacío a 60 °C durante 48 h.

Tabla 7.2. Condiciones experimentales utilizadas en la preparación de los copolímeros multibloque

Copolímero	Monómeros	Monómeros	Bloque 1	Azeótropo	Bloque 2
	Bloque 1	Bloque 2	<i>t</i> (h)		<i>t</i> (h)
DABP/FPES	DABP+DFDPS	DHDPS+DFBF	18	Ciclohexano	1,5
	2,63 g, 8,75 mmol	2,01 g, 8,39 mmol			
	+	+			
FDABP/PPSU	2,10 g, 8,26 mmol	2,96 g, 8,87 mmol	18	Tolueno	5
	DFDPS+BP	DABP+DFBF			
	(2,00 g, 7,86 mmol	(1,71 g, 5,69 mmol			
FDABP/FPES	+	+	5	-	2,5
	1,53 g, 8,22 mmol)	1,12 g, 6,60 mmol)			
	DABP+DFBF	DHDPS+DFBF			
	(1,69 g, 5,62 mmol	(1,44 g, 5,77 mmol			
	+	+			
	1,77 g, 5,29 mmol)	2,04 g, 6,10 mmol)			

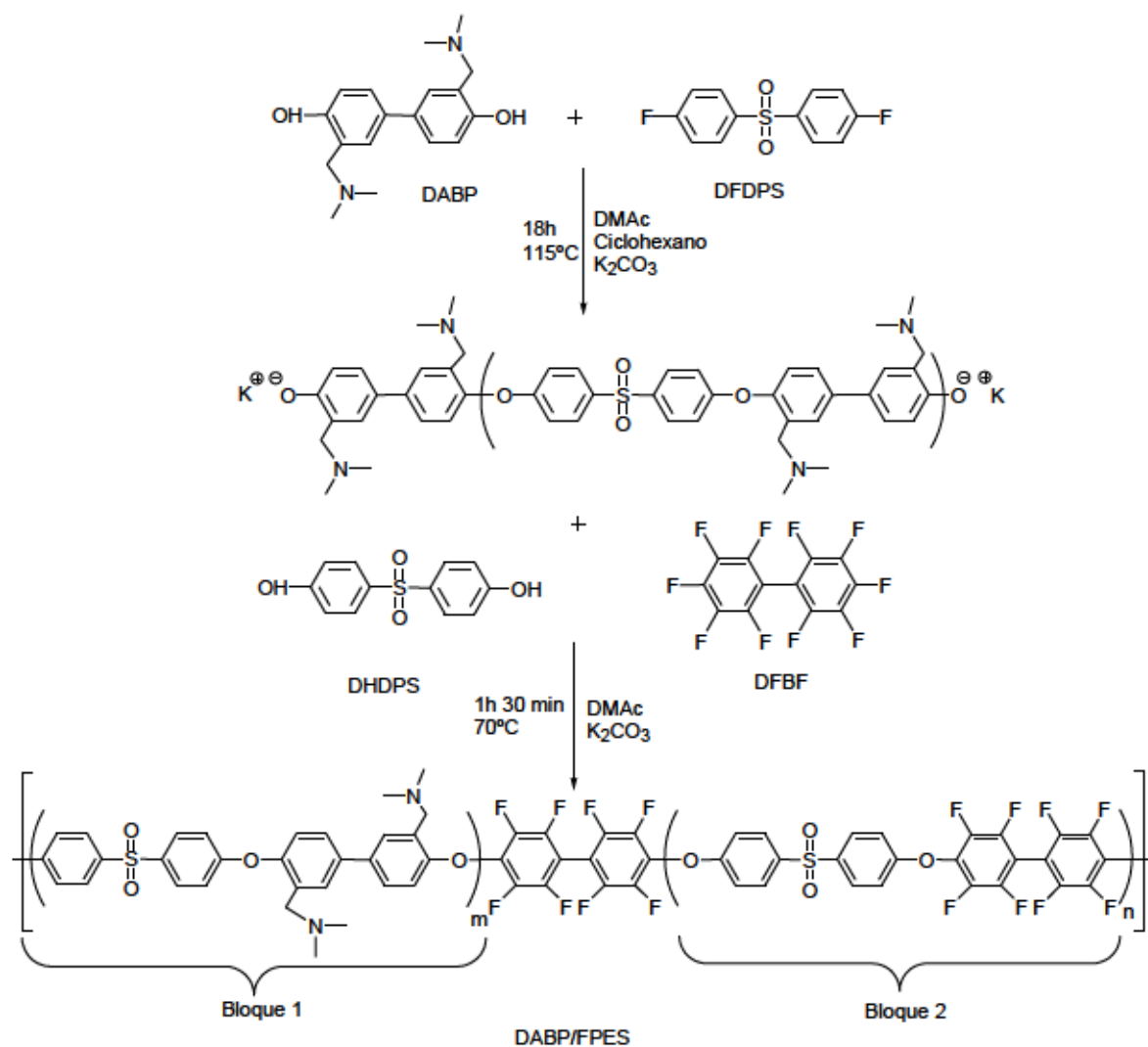


Figura 7.5. Esquema de síntesis del copolímero DABP/FPES.



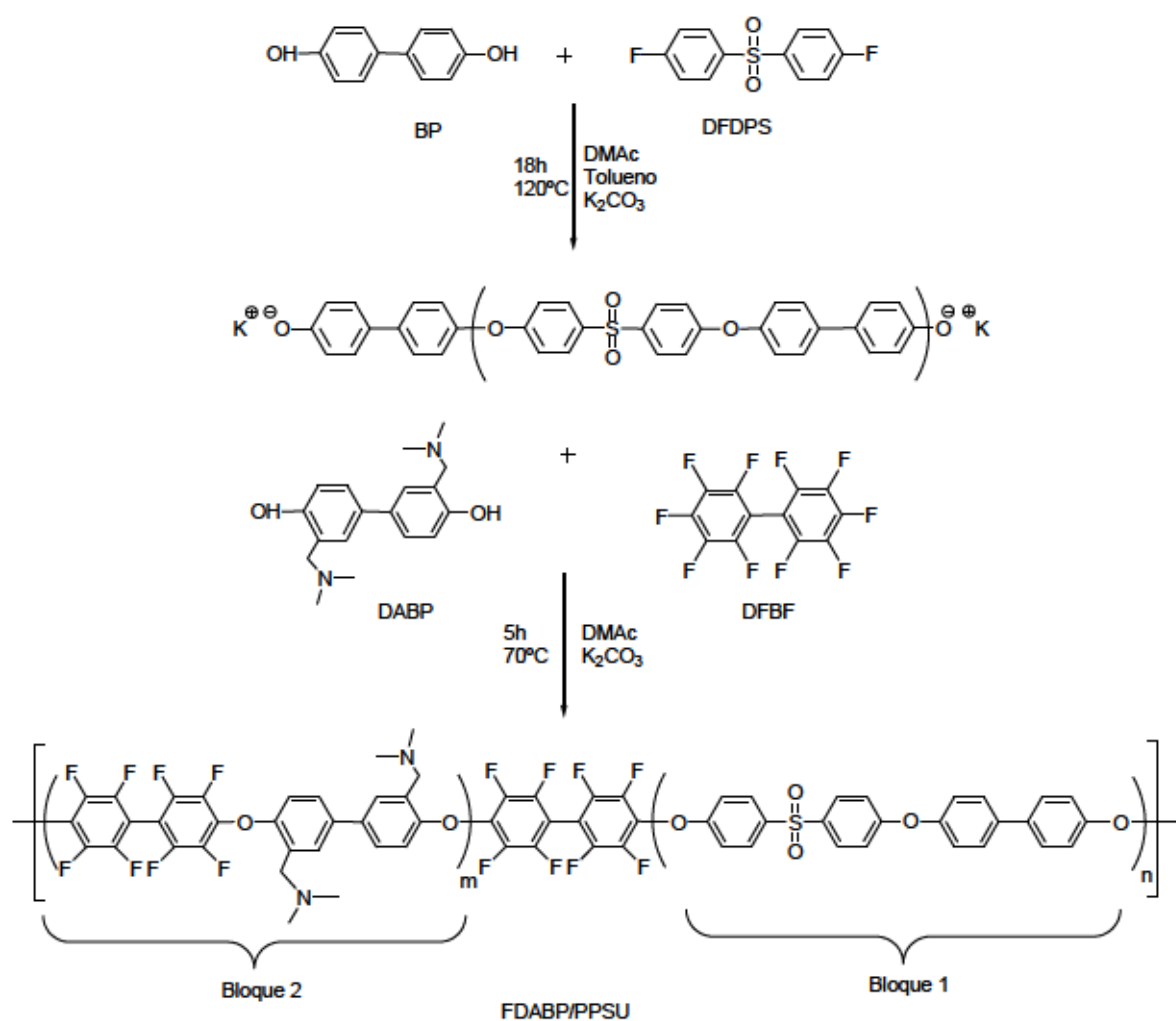


Figura 7.6. Esquema de síntesis del copolímero FDABP/PPSU.

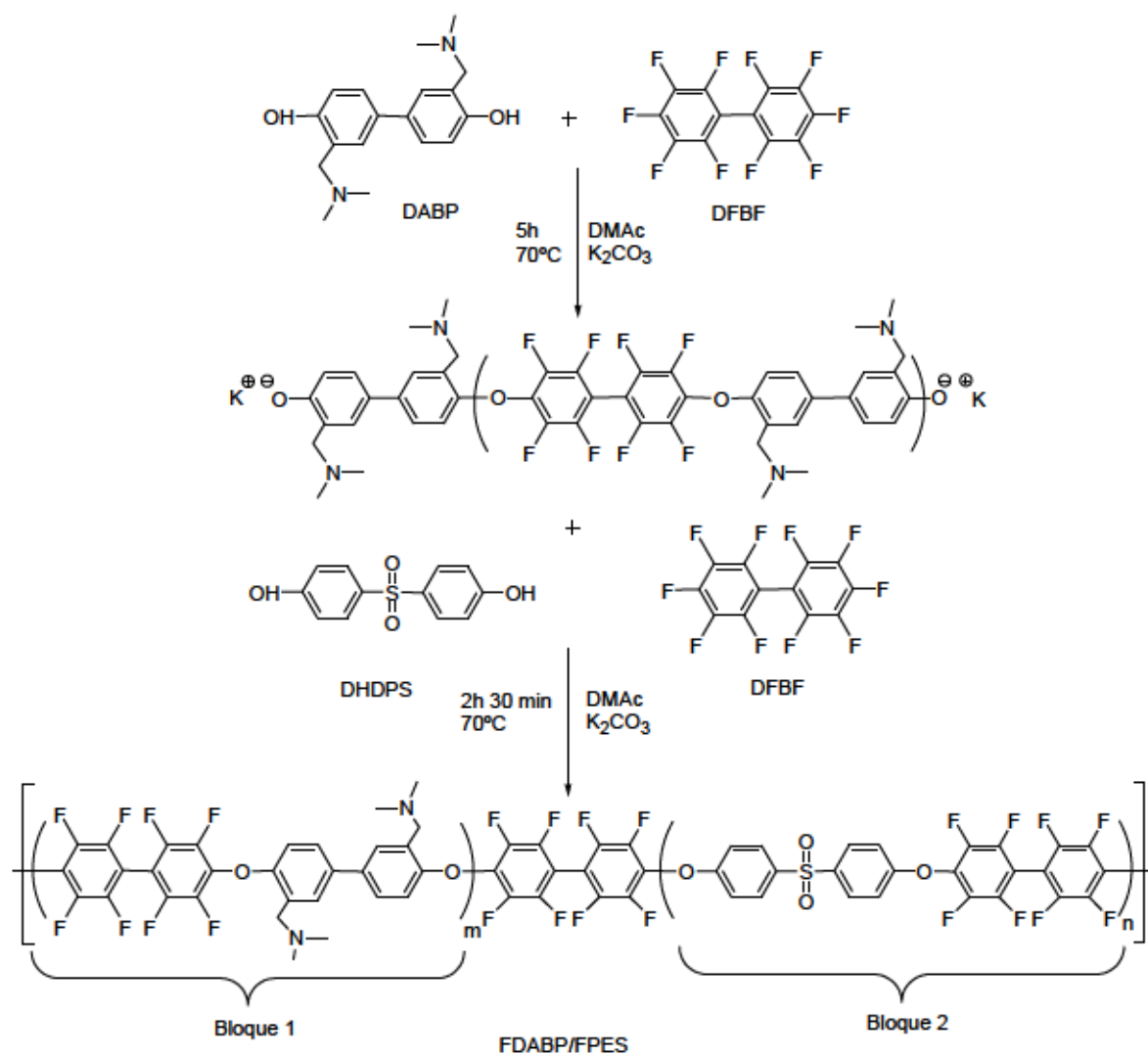


Figura 7.7. Esquema de síntesis del copolímero FDABP/FPES.

### 7.3.2.3. Reacción de metilación de los copolímeros DABP/PPSU y FDABP/FPES

La reacción de metilación (Figura 7.8) de los copolímeros para obtener el grupo nitrogenado catiónico se realizó según el procedimiento que se describe a continuación. En un matraz de fondo redondo, con agitación magnética y en atmósfera inerte de Argón, se añadió 1,00 g de copolímero y se disolvió en 60 mL de DMAc anhidro. Una vez disuelto, se añadió yodometano en exceso (copolímero:iodometano, 1:2). La reacción se mantuvo durante 12 h a 30 °C en oscuridad. La disolución resultante se precipitó en agua destilada para obtener así el copolímero modificado en forma iodada y se secó a vacío a 60 °C durante 24 h.

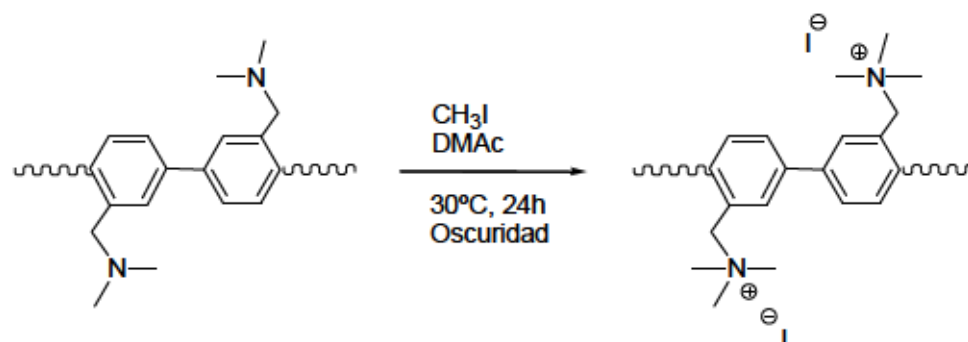


Figura 7.8. Reacción de metilación de los copolímeros.

A lo largo del capítulo los copolímeros que contienen la sal de amonio cuaternaria se abreviarán como FQBP/PPSU y FQBP/FPES. En las abreviaturas, se denota como Q por las siglas en inglés, *Quaternization*.

#### 7.3.2.4. Preparación de las membranas

Las membranas se obtuvieron mediante *casting*. Para ello, el copolímero se disolvió en DMAc al 5 % en peso. Una vez disuelto el sólido, la solución se colocó en una placa Petri de vidrio y se secó a vacío siguiendo una rampa de temperaturas entre 30 y 80 °C durante 48 h. Las membranas obtenidas en la forma de I<sup>-</sup> se sumergieron en una disolución de NaOH 1 M a temperatura ambiente durante 48 h para intercambiar los iones I<sup>-</sup> por iones OH<sup>-</sup>.

## 7.4. Resultados y discusión

A continuación se exponen los resultados más relevantes de las membranas de intercambio aniónico preparadas. En primer lugar se detalla la caracterización estructural de los monómeros modificados. Una vez seleccionado el monómero que presenta mejores propiedades para la policondensación, se describen las tres propuestas de síntesis de copolímeros multibloque a partir de este monómero. Finalmente se caracterizan los copolímeros resultantes para estudiar la viabilidad de su uso como electrolitos sólidos en pilas de combustible.

### 7.4.1. Caracterización estructural de los monómeros modificados con grupos nitrogenados

El monómero ImBP se obtuvo mediante la reacción de Mannich (Figura 7.9). Esta reacción consiste en una aminometilación de un carbono activado empleando como reactivos formaldehído, una amina secundaria y BP (monómero comercial inicial). En este caso, el imidazol, que está formado por un anillo pentagonal con dos átomos de nitrógeno, uno de los cuales contiene un hidrógeno, es el compuesto que reacciona con el formaldehído.

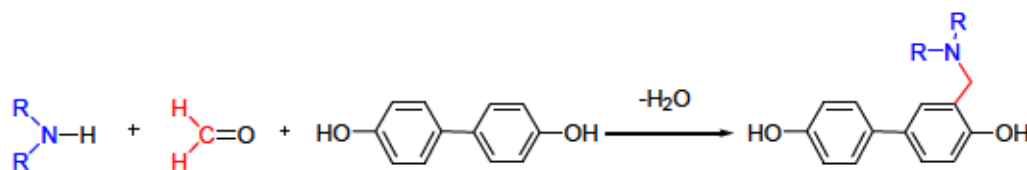


Figura 7.9. Reacción de Mannich del monómero comercial BP.

Para favorecer la reacción de sustitución en las dos posiciones activas del monómero (véase Figura 7.3) el imidazol y el formaldehído se añadieron en exceso. El seguimiento de la reacción se llevó a cabo mediante RMN-<sup>1</sup>H. El espectro del monómero ImBP obtenido se muestra en la Figura 7.10. En este espectro de RMN-<sup>1</sup>H aparece un pico a  $\delta = 5,30$  ppm ( $H_4$ ) que no se observa en el espectro del monómero BP sin modificar y se asocia a los hidrógenos del metileno anclado al monómero. También aparecen señales en el intervalo de desplazamiento químico comprendido entre 6,70 y 7,90 ppm que se relacionan con los hidrógenos del anillo de imidazol ( $H_5$ ,  $H_6$ ,  $H_7$ ) anclado al monómero e imidazol libre que no ha reaccionado, ya que se utilizó este reactivo en exceso. En este intervalo aparecen también, los protones aromáticos del monómero ( $H_1$ ,  $H_2$  y  $H_3$ ). La presencia del pico asociado con el hidrógeno del carbono en posición  $\alpha$  con respecto al carbono del monómero que tiene la amina ( $H_3$ ) es un indicativo de que la reacción de modificación con DA

ha tenido lugar. Si se asume que hay dos grupos funcionales anclados al monómero y se analizan las integrales de los picos para poder estimar el número de protones presentes se observa que hay monómero mono- y di-sustituido. La obtención de la mezcla de monómeros se puede atribuir a la síntesis del monómero modificado cuya formación no está favorecida y eso conlleva que el rendimiento de la reacción sea bajo. También se podría asociar con las condiciones de purificación, ya que si no son las adecuadas para garantizar la estabilidad del grupo imidazol y estos grupos que inicialmente se anclaron al monómero se pueden perder en la etapa de recristalización. En la estructura química del imidazol el protón que se encuentra entre los dos átomos de nitrógeno es extremadamente ácido y en medio básico el grupo funcional se degrada ( $H_7$ ) [16]. Por tanto, este monómero modificado se descarta como candidato para la policondensación.

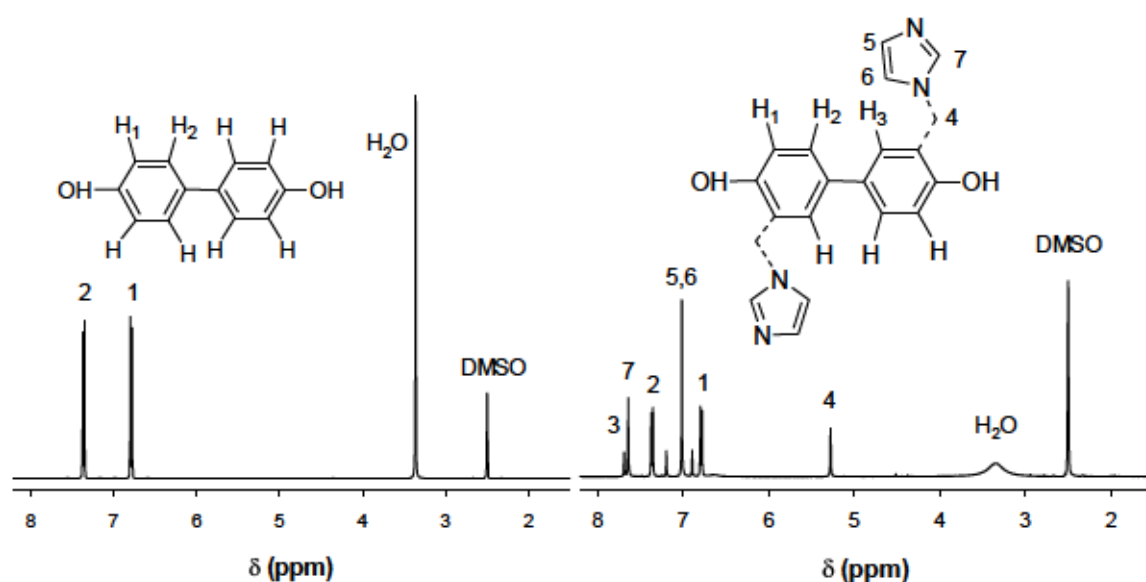


Figura 7.10. Espectros de RMN- $^1\text{H}$  de los monómeros BP (izquierda) y ImBP (derecha) (disolvente: DMSO- $d_6$ ).

La reacción de modificación de BP con el grupo funcional TRMEDA se realizó en las mismas condiciones experimentales que para ImBP. El espectro de RMN- $^1\text{H}$  del monómero BP sin modificar y del monómero modificado TRMEDABP se muestran en la Figura 7.11. En el espectro del monómero TRMEDABP aparece un pico a  $\delta = 3,58$  ppm que se asocia a los hidrógenos del carbono del grupo metileno ( $H_4$ ) y que permite, por tanto, verificar que la reacción de modificación del monómero con la diamina ha tenido lugar. En el espectro aparecen, también, picos característicos de la diamina. Así a  $\delta = 2,16$  y  $2,18$  ppm, aparecen las señales de los hidrógenos de los metilos unidos a los átomos de nitrógeno ( $H_7$  y  $H_8$ ). Y a un desplazamiento mayor,  $\delta = 2,45$  y  $2,54$



ppm, se observan las señales de los hidrógenos  $H_5$  y  $H_6$  de los grupos metileno del TRMEDA. En el intervalo de desplazamiento químico relacionado con los hidrógenos de los anillos aromáticos ( $\delta = 6,70$  ppm-7,40 ppm) aparecen picos que podrían corresponder a diferentes productos de reacción, luego habría una mezcla de productos. Este caso supone mayor complejidad debido a la posibilidad de entrecruzamiento de cadenas por los átomos de nitrógeno del grupo funcional [17]. Al analizar la relación entre las señales obtenidas a través de sus integrales se observa que no predomina el monómero monosustituido ni el disustituido, y se trataría, por tanto, de una mezcla de monómeros. Este resultado podría explicar que el sólido obtenido tras la etapa de recristalización mostrara impurezas y agua en el espectro de RMN- $^1\text{H}$ .

El grado de pureza que se requiere para la copolimerización es elevado. Además, la posibilidad de entrecruzamiento con TRMEDA limita el rango de temperatura para la policondensación. Por lo que, en base a los resultados obtenidos en la caracterización estructural de TRMEDABP no se continúa con este monómero para las siguientes etapas de síntesis de copolímeros multibloque.

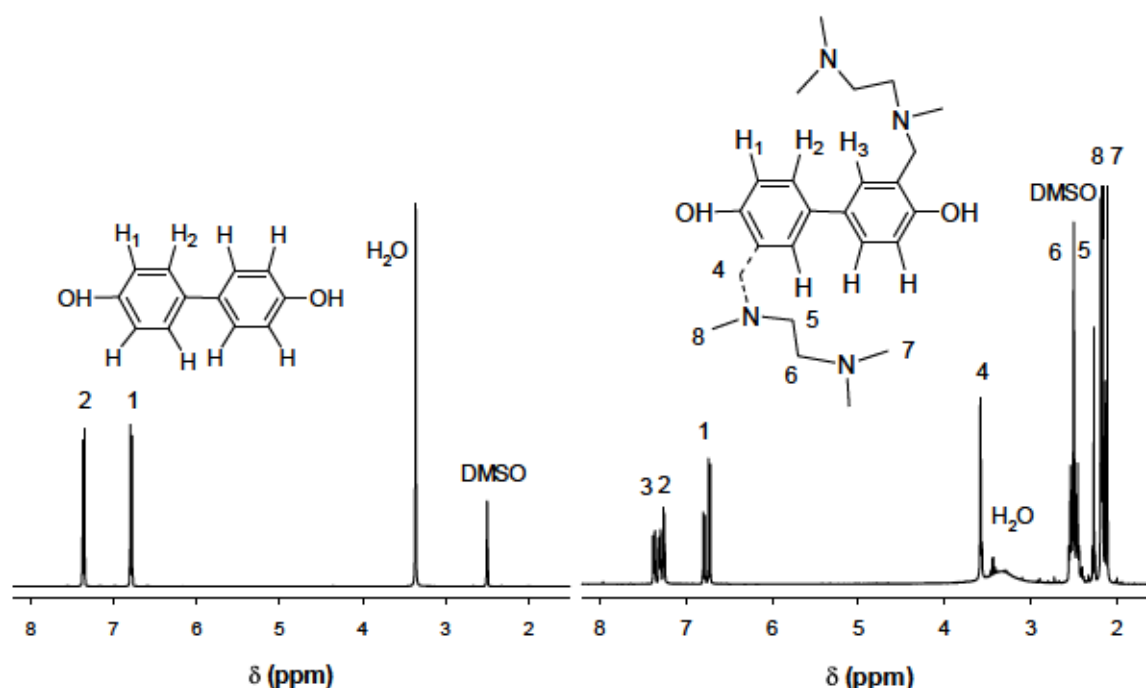


Figura 7.11. Espectros de RMN- $^1\text{H}$  de los monómeros BP (izquierda) y TRMEDABP (derecha) (disolvente: DMSO- $d_6$ ).

Finalmente, se propuso la modificación del monómero BP con la amina DA. La modificación con DA se llevó a cabo mediante la reacción de Mannich y la estructura del producto

resultante se analizó mediante RMN- $^1\text{H}$ . En la Figura 7.12 se muestra el espectro del monómero DABP. Con la aparición del pico a  $\delta = 3,76$  ppm asociado a los hidrógenos del metileno ( $H_4$ ) se verifica que la reacción de modificación ha tenido lugar. A  $\delta = 2,34$  ppm aparece también la señal de los protones de los grupos metilo de la amina ( $H_5$ ). En el intervalo de desplazamiento químico comprendido entre 6,50 y 7,50 ppm aparecen las señales de los protones aromáticos  $H_1$ ,  $H_2$  y  $H_3$  del monómero. Con las integrales de los picos que se asocian con los protones aromáticos y los de los grupos metilo de la amina, se pudo verificar que el monómero estaba predominantemente disustituido (las integrales de los picos guardaban la siguiente relación:  $H_3/(H_1 \cdot 3) = H_3/(H_2 \cdot 3) = H_3/(H_5 \cdot 3) = 2$ ). La elevada pureza del producto resultante de la reacción con respecto a los monómeros modificados con Im o TRMEDA ha permitido determinar con mayor exactitud el porcentaje de grupos funcionales en el monómero. Por este motivo, se selecciona el monómero DABP para sintetizar copolímeros multibloque modificados.

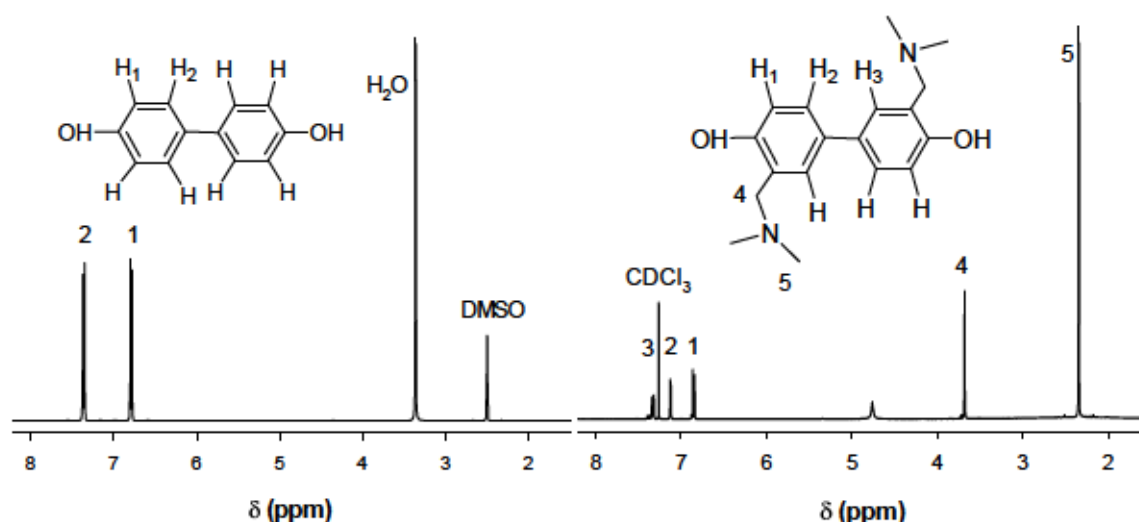


Figura 7.12. Espectros de RMN- $^1\text{H}$  de los monómeros BP (izquierda) y DABP (derecha) (disolventes: DMSO- $d_6$  y  $\text{CDCl}_3$ - $d$ ).

#### 7.4.2. Propiedades térmicas de los monómeros: Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA)

Los valores de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los monómeros modificados se obtuvieron mediante calorimetría diferencial de barrido. Los valores de  $T_g$  asociados a los monómeros ImBP y TRMEDABP que se obtuvieron son bajos además de que no se observaron con claridad, probablemente debido a que la pureza y el grado de modificación de ambos son bajos.

Sin embargo, el monómero DABP muestra un valor de  $T_g = 120$  °C. Este valor puede atribuirse a que el monómero se encuentra altamente modificado de manera que la rigidez de la estructura aumenta considerablemente.

La reacción de copolimerización transcurre a una temperatura superior a temperatura ambiente, 70 ó 120 °C, dependiendo del bloque que se quiera obtener, por ello se debe estudiar la estabilidad térmica del BP modificado en ese intervalo de temperatura. La degradación térmica de los monómeros modificados con Im, TRMEDA y DA se ha evaluado mediante termogravimetría bajo atmósfera de  $N_2$ . En la Figura 7.13 se muestra el termograma para cada monómero modificado. Todas las curvas de TGA presentan dos pérdidas de peso principales. La primera pérdida de peso tiene lugar entre 100 y 160 °C y se atribuye a la degradación térmica del grupo funcional nitrogenado. La segunda caída, a temperaturas superiores a 300 °C, (no se muestra en la Figura 7.13) se asocia con la degradación de los anillos aromáticos del BP. La curva TGA de ImBP muestra una primera pérdida de peso a una temperatura de comienzo de descomposición de 115 °C que se asocia con la degradación del Im. En cambio, el monómero TRMEDABP muestra mayor estabilidad. La temperatura de comienzo de descomposición en la primera pérdida de peso relacionada con el grupo funcional se encuentra de 150 °C. Mientras que en la curva TGA de DABP se observa que la temperatura de inicio de descomposición se retrasa hasta 5 °C más. Por tanto, para evitar la degradación térmica de los grupos nitrogenados en las reacciones de copolimerización, se optó por utilizar DABP como monómero modificado y ciclohexano en la mezcla azeotrópica para eliminar el agua ya que forma un azeótropo con el agua en torno a 70 °C [18].

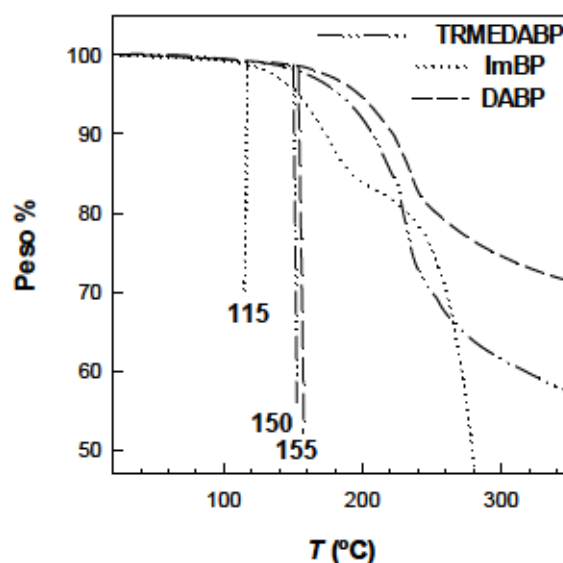


Figura 7.13. Termogramas de DABP, ImBP y TRMEDABP en atmósfera de nitrógeno.

### 7.4.3. Caracterización estructural de los copolímeros multibloque

En este apartado se describen las propuestas de síntesis de copolímeros multibloque que se han llevado a cabo. Los copolímeros obtenidos se muestran en la Figura 7.14. Se obtuvieron mediante policondensación por un proceso denominado *one-pot two-step synthesis*. En todos los casos los copolímeros multibloque se sintetizaron con bloques en relación 50:50 y se prepararon para obtener un peso molecular de cada bloque de  $10000 \text{ g mol}^{-1}$ .

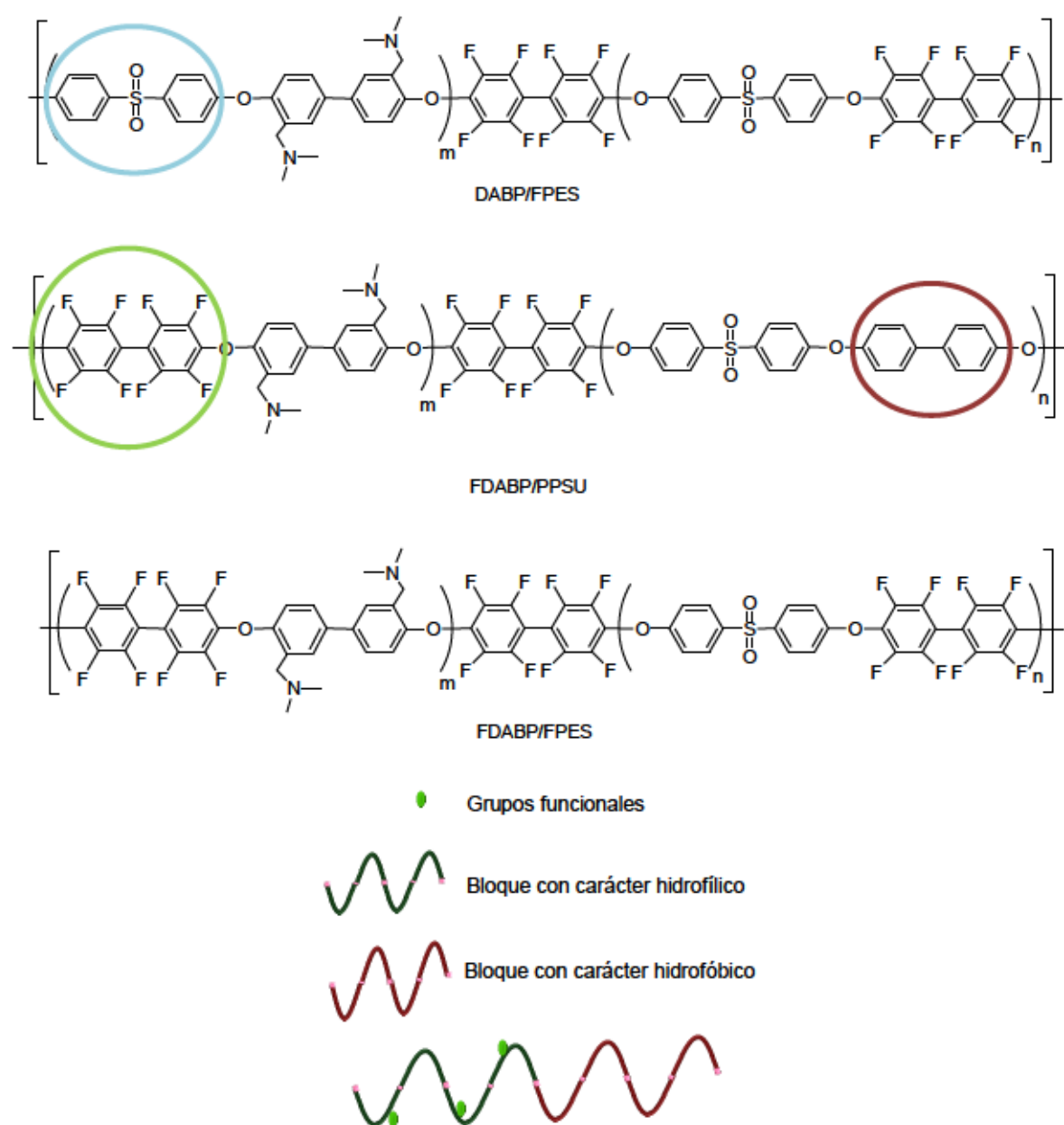


Figura 7.14. Copolímeros multibloque obtenidos a partir de las rutas de síntesis propuestas.



El copolímero multibloque DABP/FPES se preparó mediante las dos etapas que se detallan a continuación (Figura 7.5). En una primera etapa, el bloque DABP se obtuvo colocando en ambos extremos unidades fenato mediante la reacción entre DFDPS y DABP en una relación en la cual el DABP se añadía en exceso (alrededor del 11%). El seguimiento de la reacción se llevó a cabo mediante RMN- $^{19}\text{F}$ , ya que, una vez que la reacción finaliza, las señales de los F $^-$  terminales desaparecen. En la segunda etapa, el bloque FPES se sintetizó mediante la adición de los monómeros DHDPS y DFBBF a la disolución del bloque preparado anteriormente. La ruta de síntesis se llevó a cabo en este orden debido a que la temperatura que se requiere para la formación del primer bloque es de 115 °C. Si se invirtiera el orden, a esta temperatura el monómero DFBBF podría degradarse. La disolución se mantuvo a 70 °C durante 1,5 h hasta que se observó un cambio brusco en la viscosidad. La disolución resultante se precipitó en H $_2$ O. El sólido obtenido presentaba bajo peso molecular, probablemente debido a que la unidad DFDPS (monómero marcado en azul en la Figura 7.14) presenta baja reactividad. Teniendo en cuenta que la pureza de la unidad DABP (monómero previamente modificado) no es del 100%, la reactividad entre ambos monómeros puede disminuir. Esto conlleva a que este bloque presenta un peso molecular más bajo que el calculado teóricamente al inicio. Por esta razón se descarta esta propuesta.

Debido a los problemas relacionados con la reactividad entre los monómeros DABP y DFDPS, en la segunda propuesta de síntesis (Figura 7.6), el copolímero multibloque FDABP/PPSU consta de una unidad DFBBF (marcada en verde en la Figura 7.14) mucho más reactiva que DFDPS. De esta manera, en una primera etapa se preparó el bloque PPSU colocando de nuevo en ambos extremos unidades fenato mediante la reacción entre BP y DFDPS donde BP se añadió con un ligero exceso, como en el caso anterior. El producto resultante de la reacción también se analizó mediante RMN- $^{19}\text{F}$ . En la segunda etapa, el bloque FDABP se preparó mediante la adición de DABP y DFBBF a la disolución del primer bloque. En este caso, la reacción de policondensación se realizó en este orden por dos razones. La primera, porque la formación de PPSU requiere un tiempo de reacción muy elevado (18 h) y una temperatura de 120 °C y, en estas condiciones el DABP se degradaría, y la segunda porque este bloque es mucho más estable. Transcurrido el tiempo de reacción del segundo bloque (5 h) la disolución resultante se precipitó en agua destilada. El copolímero resultante era un sólido blanco en forma de hebras, morfología característica de copolímeros de elevado peso molecular.

La estructura química del copolímero FDABP/PPSU se determinó mediante RMN- $^1\text{H}$ . En la Figura 7.15 se muestra el espectro de la membrana preparada a partir de este copolímero. En el



espectro aparecen las señales características de ambos bloques en el intervalo de desplazamiento químico comprendido entre 6,80 y 8,00 ppm ( $H_1$ ,  $H_2$  y  $H_3$  en el bloque FDABP y  $H_6$ ,  $H_7$ ,  $H_8$  y  $H_9$  en el bloque PPSU). El número de unidades de cada bloque para FDABP y PPSU son  $m = 17,7$  y  $n = 25,0$ , respectivamente. Por lo que la relación molar FDABP/PPSU se corresponde, aproximadamente, al valor esperado, es decir,  $m/n = 0,71$ . Para garantizar que el número de grupos funcionales anclados a la estructura se mantenga (2 grupos DA por unidad de repetición) se calculó el grado de modificación (GM) según la Ecuación 7.1. Esta vez se tienen en cuenta las integrales de las señales a  $\delta = 7,90$  ppm ( $A(H_7)$ ) y a 3,73 ppm ( $A(H_4)$ ) asociados con el hidrógeno  $H_7$  del anillo aromático más próximo al grupo sulfona del bloque PPSU y con los hidrógenos del grupo metileno ( $H_4$ ) del bloque FDABP, respectivamente. El valor 0,71 se corresponde la relación molar FDABP/PPSU ( $m/n = 0,71$ ).

$$GM = \frac{A(H_4)}{(A(H_7) \cdot 0,71)} \quad (7.1)$$

El GM después de la reacción de policondensación es 2. Por lo que se garantiza que la reacción se llevó a cabo con éxito y que el monómero DABP es estable en las condiciones experimentales utilizadas en la reacción de policondensación.

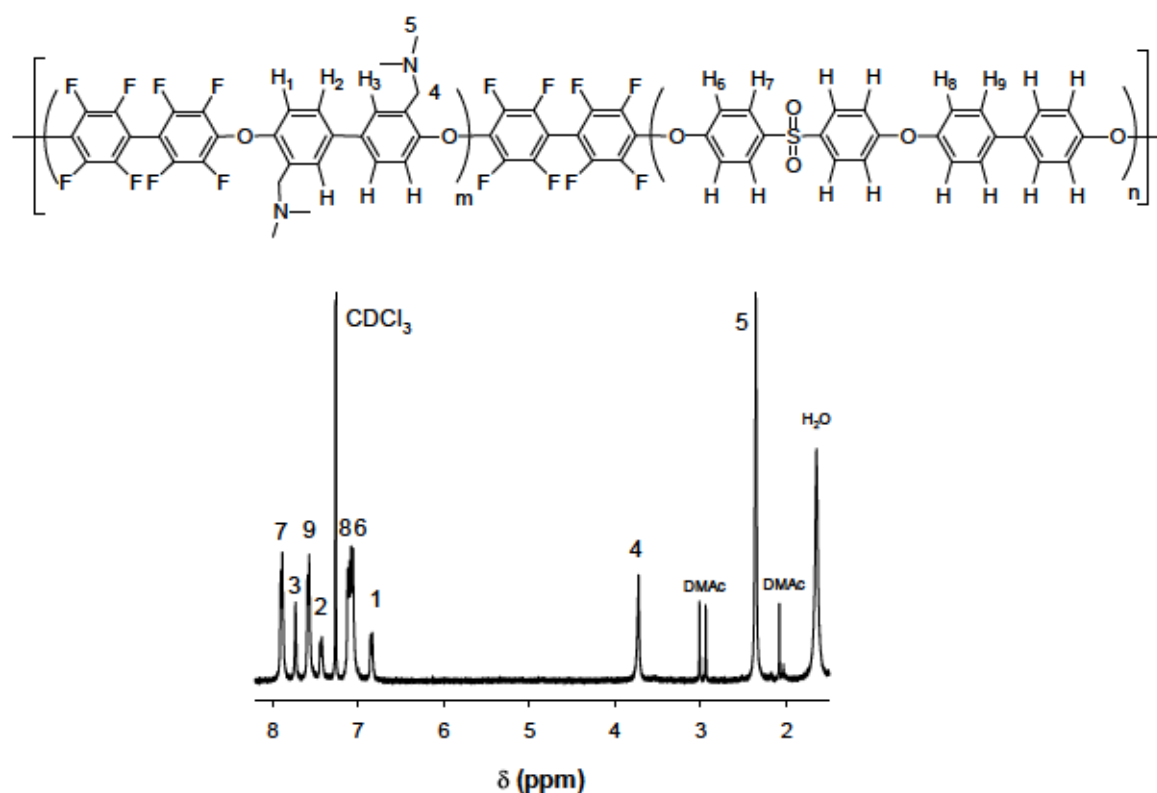


Figura 7.15. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  de la membrana FDABP/PPSU (disolvente:  $\text{CDCl}_3\text{-d}$ ).

La última propuesta que se llevó a cabo fue la síntesis de FDABP/FPES (Figura 7.14). Este copolímero se diferencia de los anteriores en que en ambos bloques hay unidades fluoradas. Los copolímeros compuestos de unidades que presentan átomos de flúor han sido estudiados con anterioridad [19] y se ha demostrado que su presencia mejora la conductividad iónica así como la estabilidad dimensional.

La síntesis del copolímero (Figura 7.7) consta de una primera etapa en la que se obtiene el bloque FDABP con unidades fenato en los extremos mediante la adición de los monómeros DABP y DFBBF. Para ello se añadió DABP en exceso, como en los casos anteriores y se controló la reacción mediante RMN-<sup>19</sup>F. En segundo lugar, se preparó el bloque FPES. Se añadió DHDPS y DFBBF en el matraz de reacción. Al cabo de 2,5 h la viscosidad de la disolución aumentó bruscamente y el copolímero se precipitó en agua destilada. El copolímero obtenido no se pudo caracterizar por RMN-<sup>1</sup>H. Esto puede ser debido a dos hipótesis. La primera es que puede haber un entrecruzamiento parcial debido al uso elevado de unidades DFBBF en la estructura. Esto hace que la muestra no sea soluble totalmente. La segunda es que la separación de fases entre los bloques cambie drásticamente la polaridad y sólo pueda disolverse parte del copolímero. A pesar de no haber podido caracterizar la estructura del copolímero, se ha continuado con la síntesis para completar su modificación.

Por tanto, en los copolímeros multibloque FDABP/PPSU y FDABP/FPES que mejores características presentaban, se realizó la reacción con yodometano para metilar el grupo DA y obtener el grupo TMA necesario para que el compuesto presente conductividad iónica. Se empleó un exceso de yodometano respecto a los grupos amina para asegurar la metilación en todas las posiciones. La estructura del producto final se analizó mediante RMN-<sup>1</sup>H en DMSO-d<sub>6</sub>. El pico asociado con los protones de los grupos metilo de la amina aparece a  $\delta = 2,15$  ppm (-CH<sub>3</sub>). Una vez transcurrida la reacción de metilación, las señales de los protones del grupo metileno se desplazan a frecuencias más altas de  $\delta = 3,70$  ppm (-CH<sub>2</sub>) a  $\delta = 4,80$  ppm.

Los nombres de los copolímeros multibloque obtenidos en esta etapa se han abreviado y, en lugar de indicar el grupo funcional como amonio cuaternario, se denota como Q por las siglas en inglés, *Quaternization*. Por lo que la nomenclatura para las estructuras poliméricas serían FQBP/PPSU-I y FQBP/FPES-I, respectivamente.

Para preparar las membranas a partir de los copolímeros mediante el método de *casting* se debe seleccionar un disolvente adecuado en el que el copolímero se disuelva completamente. La

solubilidad que presentan los copolímeros de bloque sintetizados se muestra en la Tabla 7.3. Se utilizaron disolventes que presentan distinta polaridad. El copolímero FQBP/PPSU-I se disolvió en DMAc. Las membranas (en la forma iodada) se prepararon en DMAc bajo agitación hasta que el copolímero estaba completamente disuelto. Sin embargo, el copolímero FQBP/FPES-I presentaba baja solubilidad en disolventes polares. Por lo que, se centrifugó y se filtró antes de preparar la membrana mediante el método de *casting*. Una vez que se obtuvieron las membranas en la forma iodada, se trataron en NaOH 1 M a temperatura ambiente durante 48 h para obtener la forma final FQBP/FPES-OH y FQBP/PPSU-OH, respectivamente.

Tabla 7.3. Solubilidad de los copolímeros FQBP/PPSU-I y FQBP/FPES-I

Copolímero	Solubilidad <sup>a</sup>						
	H <sub>2</sub> O	Diglima <sup>b</sup>	CHCl <sub>3</sub>	DMF	DMAc	NMP	DMSO
FQBP/PPSU-I <sup>c</sup>	-	-	-	-+	++	-+	-
FQBP/FPES-I <sup>c</sup>	-	-+	-+	-+	+	-	-

<sup>a</sup> ++, muy soluble; +, soluble; -+, parcialmente soluble; -, insoluble; <sup>b</sup> Bis(2-metoxietil éter); <sup>c</sup> 50 µm de espesor.

#### 7.4.4. Estudio de las propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de las membranas modificadas y secadas previamente (FQBP/PPSU-I y FQBP/FPES-I) se determinaron mediante ensayos de tensión-deformación. Los valores de resistencia a tracción (o TS, por sus siglas en inglés *Tensile Strength*) y deformación a la rotura obtenidos se recogen en la Tabla 7.4. La membrana FQBP/FPES-I muestra un valor de TS más alto que el obtenido con FQBP/PPSU-I. Esto puede relacionarse con las interacciones existentes entre la matriz polimérica y los grupos funcionales. Si la cadena polimérica contiene un mayor número de grupos funcionales, las fuerzas de van der Waals aumentan y, por tanto, aumenta la rigidez del sistema.

En trabajos publicados con anterioridad, como por ejemplo los copolímeros multibloque basados en PES con segmentos hidrofóbicos y modificados con grupos trimetilamina [6], se obtuvieron membranas que no eran estables mecánicamente debido la gran cantidad de agua retenida en las estructuras poliméricas. La membrana FQBP/PPSU-I presenta una buena estabilidad



dimensional asociada a su elevado contenido en bloques hidrófobos, alcanzando un valor de TS de 18 MPa.

El valor de resistencia a tracción de la membrana FQBP/FPES-I, a pesar de que mostraba un aspecto heterogéneo, es muy elevado (TS = 51 MPa). Por ejemplo, Want *et al.* [20] registraron valores de TS que oscilaban entre 16-27 MPa con membranas de poli(aril éter) parcialmente fluoradas.

Además, las membranas ensayadas presentan baja ductilidad. No se han determinado las propiedades mecánicas de las membranas húmedas puesto que se observó que la capacidad de absorción de agua de estos copolímeros era muy baja y por tanto no se observarían grandes diferencias en el comportamiento mecánico de las mismas.

**Tabla 7.4.** Propiedades mecánicas para las membranas FQBP/PPSU-I y FQBP/FPES-I secas: valores de resistencia a tracción (TS) y deformación a la rotura ( $\varepsilon$ )

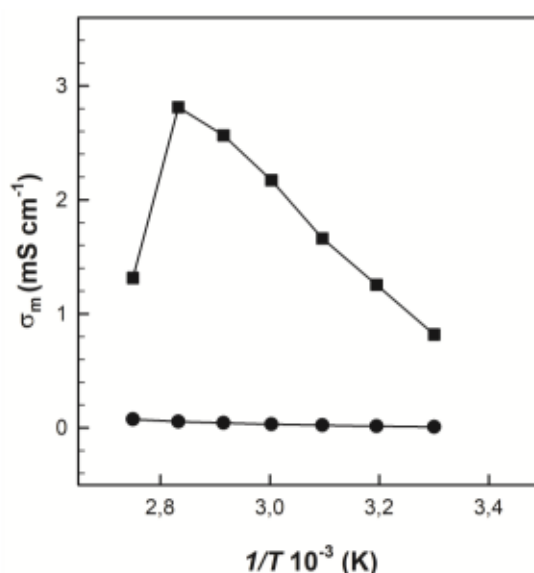
Membrana	TS <sup>a</sup> (MPa)	$\varepsilon$ <sup>a</sup> %
FQBP/PPSU-I	18±0,8	1,1±0,4
FQBP/FPES-I	51±1,8	5,0±0,7

<sup>a</sup> T = 30 °C.

#### 7.4.5. Propiedades electroquímicas de las membranas mediante espectroscopía de impedancia (IS)

La conductividad aniónica de las membranas FQBP/PPSU-OH y FQBP/FPES-OH se determinó en una celda de conductividad construida en el laboratorio en condiciones de temperatura y humedad controladas (véase Figura 3.3 del capítulo 3). En la Figura 7.16 se representa la variación de la conductividad de las membranas en el intervalo de temperatura comprendido entre 30 y 90 °C al 95% de humedad relativa. Los valores de conductividad se obtienen a partir de la inversa del valor de la intersección con la parte real de la impedancia en la representación de Nyquist. Para la membrana FQBP/PPSU-OH se obtiene que, a medida que la temperatura aumenta, la conductividad iónica de la membrana mejora ligeramente. Esto es debido a que el proceso de hidratación se lleva a cabo con bastante dificultad ya que la membrana es bastante hidrófoba, especialmente el bloque PPSU. El valor máximo de conductividad obtenido para FQBP/PPSU-OH

a 90 °C y 95% de HR, es de 0,07 mS cm<sup>-1</sup> (Tabla 7.5). Sin embargo, para el caso de la membrana FQBP/FPES-OH, el aumento de la conductividad con la temperatura es bastante más significativo. El valor máximo de conductividad obtenido para FQBP/FPES-OH a 80 °C y 95% de HR, es de 2,81 mS cm<sup>-1</sup> (Tabla 7.5). En esta membrana el proceso de hidratación parece estar más favorecido. A la temperatura de 90 °C el valor de conductividad iónica decae bruscamente. Esto podría deberse a la falta de hidratación a una temperatura tan elevada. No se puede atribuir esta bajada de conductividad a la degradación del grupo funcional ni a la propia descomposición de las cadenas poliméricas compuestas de unidades DFBF. En otros trabajos [21] se demostró que para una estructura de bloque similar (PES parcialmente fluorado y modificado con TMA) los valores de conductividad iónica que se obtuvieron a 90 °C no disminuían a lo largo del tiempo.



**Figura 7.16.** Conductividad iónica de las membranas FQBP/FPES-OH (■) y FQBP/PPSU-OH (●) en función de la temperatura a 95% HR.

En otros trabajos publicados anteriormente con copolímeros multibloque compuestos de unidades poli(aril éter) parcialmente fluorados y modificados con grupos TMA [22] se obtuvo un valor de conductividad de 62,00 mS cm<sup>-1</sup> a 80 °C. A pesar de que los valores de conductividad iónica obtenidos para los copolímeros sintetizados no son muy altos con respecto a lo descrito en bibliografía, pueden mejorarse incrementando el porcentaje de bloque modificado.



Tabla 7.5. Conductividad iónica de las membranas FQBP/PPSU-OH y FQBP/FPES-OH en función de la temperatura

$T$ (°C)	$\sigma_{m\text{ FQBP/PPSU-OH } 25^\circ\text{C}}$ (mS cm <sup>-1</sup> )	$\sigma_{m\text{ FQBP/FPES-OH } 25^\circ\text{C}}$ (mS cm <sup>-1</sup> )
30	0,01	0,82
40	0,01	1,26
50	0,02	1,66
60	0,03	2,17
70	0,04	2,57
80	0,05	2,81
90	0,07	1,32

<sup>a</sup> Determinada según el Capítulo 3 en la celda de la Figura 3.3.

El efecto que ejerce la temperatura en el comportamiento electroquímico de las membranas da información del tipo de mecanismo de conducción de los iones a través de las mismas. Se ha visto que la variación de la conductividad aniónica de las membranas con la temperatura sigue un comportamiento tipo Arrhenius. Los valores de energía de activación asociados al transporte de iones OH<sup>-</sup> a través de la membrana se muestran en la Tabla 7.6. Estos resultados revelan que el mecanismo de conducción predominante en las membranas podría ser similar al de Grotthus que se observa en las protónicas ya que el valor de  $E_a$  se encuentra en el intervalo comprendido entre 14-40 kJ mol<sup>-1</sup> [23].

Tabla 7.6. Valores de energía de activación de las membranas FQBP/PPSU-OH y FQBP/FPES-OH

Membrana	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
FQBP/PPSU-OH	31
FQBP/FPES-OH	22

#### 7.4.6. Estudio de la estabilidad alcalina

La estabilidad alcalina de las membranas es un factor importante para evaluar su durabilidad en la monocelda. Los copolímeros que se han sintetizado en este capítulo presentan un contenido elevado de unidades fluoradas en la estructura así como los grupos funcionales anclados que se pueden degradar en medio básico. En este caso, la estabilidad alcalina se determina para la membrana (FQBP/FPES-OH) mediante la variación de conductividad iónica de la membrana tratada en disoluciones de KOH de 1, 2 y 4 M a 60 °C y 95% de HR. Se seleccionó esta membrana para evaluar la estabilidad de los átomos de flúor en medio básico. La conductividad iónica se relaciona directamente con el número de grupos funcionales que permanecen anclados a la cadena polimérica. Por lo que si hay algún tipo de degradación de los grupos o incluso de la propia estructura, la conductividad decae. En la Figura 7.17 se muestra la pérdida de conductividad iónica de la membrana con respecto a la conductividad inicial durante un tiempo que supera las 200 h. En el caso de la membrana tratada en una disolución de KOH 1 M se muestra una disminución del 10% de la conductividad en las primeras 24 h. Después la conductividad iónica se estabiliza lo que indicaría una buena estabilidad química en ese medio básico. En condiciones más severas, es decir, en KOH 2 M, el comportamiento varía. A partir de 100 h de tratamiento, la membrana muestra una pérdida de conductividad iónica del 30%. Por encima de 200 h, aproximadamente, se alcanza el 50% de la conductividad iónica inicial. Esta pérdida de conductividad tan significativa se debe a la degradación de los grupos funcionales que son los responsables del carácter conductor de la membrana. En el caso más extremo (tratamiento con KOH 4 M) por encima de 200 h la membrana sólo conserva un 20% de su conductividad iónica inicial.

Al comparar el porcentaje de pérdida de la conductividad (10%) para el copolímero en la disolución de KOH 1 M al cabo de 200 h con datos publicados de copolímeros basados en FPES con grupos amonio cuaternario anclados en segmentos de fluoreno (QPFAE) tratados en condiciones similares, se observó una tendencia similar. Estos copolímeros presentaban una conductividad iónica que suponía un 84,9-72,3% de su valor inicial [24]. Zhang *et al.* observaron una mayor degradación al tratar las membranas basadas en copolímeros multibloque con unidades DFBF y cationes de imidazolio en NaOH 1 M a 80 °C puesto que al cabo de 140 h la conductividad había disminuido un 60% respecto del valor inicial [25].

Según los resultados obtenidos, la existencia de los átomos de flúor (altamente hidrófobos) podría proteger a la estructura polimérica del ataque de los radicales y del propio ión OH<sup>-</sup> que se

encuentra en el medio [24]. Una hipótesis es que el  $\text{OH}^-$  requiere la existencia de moléculas de agua para transportarse. Aunque existe agua en el medio, estos iones no van a tener la posibilidad de moverse en zonas muy hidrófobas como lo son las unidades DFBF, por lo que el riesgo de su degradación es bajo. Y será más bajo cuantos más átomos de flúor haya en la estructura. Además, la buena estabilidad dimensional y el elevado peso molecular del copolímero obtenido podrían contribuir a la excelente estabilidad hidrolítica.

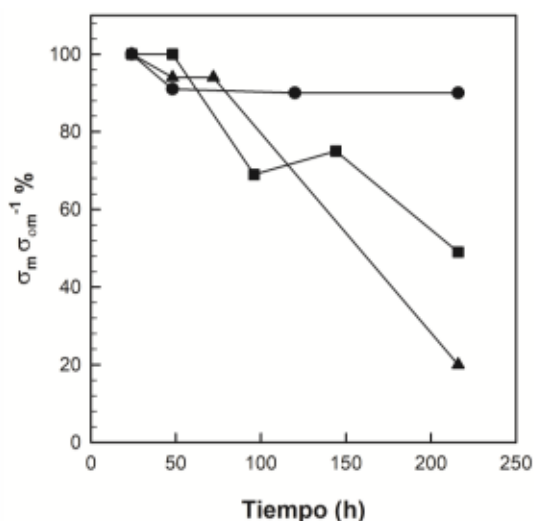


Figura 7.17. Estabilidad alcalina de la membrana FDABP/FPES-OH en disolución acuosa de KOH 1 M (●), 2 M (■) y 4 M (▲).

## 7.5. Conclusiones

- I. Se han sintetizado monómeros modificados con tres tipos de grupos funcionales diferentes, un imidazol, una diamina y una amina. La caracterización estructural mediante RMN- $^1\text{H}$  confirmó que la reacción de Mannich se llevó a cabo con éxito con los tres tipos de grupos funcionales, sin embargo, el monómero modificado con la amina, DABP, es el que se obtuvo con un mayor grado de pureza.
- II. El número de grupos funcionales anclados al monómero previamente modificado se determinó mediante RMN- $^1\text{H}$ . Se consiguió anclar dos grupos dimetilamina por unidad de monómero.
- III. El monómero DABP muestra una estabilidad térmica por encima de la temperatura de copolimerización. Por lo que la preparación de copolímeros multibloque previamente modificados con DABP es viable.
- IV. Se obtuvieron copolímeros multibloque mediante un método de síntesis sencillo con nuevos bloques de distinta naturaleza que presentan separación de fases. La caracterización estructural mediante RMN- $^1\text{H}$  sirvió para elucidar las estructuras formadas pero también para verificar que el número de grupos funcionales se mantenía constante.
- V. Se consiguió obtener membranas mediante *casting* con buena estabilidad dimensional y elevada solubilidad en DMAc. El valor máximo de conductividad iónica se alcanzó con la membrana FQBP/FPES-OH y fue de  $2,81 \text{ mS cm}^{-1}$  a  $80^\circ\text{C}$  y 95% de humedad relativa. Además esta membrana presentó elevada estabilidad alcalina durante 9 días en KOH 1 M.
- VI. A la vista de los resultados obtenidos de conductividad iónica y estabilidad mecánica, las membranas obtenidas a partir de FQBP/FPES-OH y FQBP/PPSU-OH se pueden proponer como electrolitos sólidos poliméricos para pilas de combustible.



## 7.6. Bibliografía

- [1] F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kima, T. A. Zawodzinski, J. E. McGrath, Direct polymerization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes, *J. Membr. Sci.* 197 (2002) 231-242.
- [2] K. D. Kreuer, On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells, *J. Membr. Sci.* 185 (2001) 29-39.
- [3] M. Tanaka, K. Fukasawa, E. Nishino, S. Yamaguchi, K. Yamada, H. Tanaka, B. Bae, K. Miyatake, M. Watanabe, Anion conductive block poly(arylene ether)s: Synthesis, properties and application in alkaline fuel cells, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 10646-10654.
- [4] R. G. Jones, E. S. Wilks, W. V. Metanomski, J. Kahovec, M. Hess, R. Stepto, T. Kitayama, Compendium of polymer terminology and nomenclature, IUPAC Recommendations, RCS, 2<sup>nd</sup> edition, United Kingdom, 2008, 12.
- [5] W. Ring, I. Mita, A. D. Jenkins, N. M. Bikales, Source-based nomenclature for copolymers, Recommendations 1985, IUPAC, 1985, 1427-1440.
- [6] E. A. Weiber, D. Meis, P. Jannasch, Anion conducting multiblock poly(arylene ether sulfone)s containing hydrophilic segments densely functionalized with quaternary ammonium groups, *Polym. Chem.* 6 (2015) 1986-1996.
- [7] D. Y. Park, P. A. Kohl, H. W. Beckham, Anion-conductive multiblock aromatic copolymer membranes: structure-property relationships, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 15468-15477.
- [8] G. G. Wang, Y. M. Weng, D. Chu, R. R. Chen, D. Xie, Developing a polysulfone-based alkaline anion exchange membrane for improved ionic conductivity, *J. Membr. Sci.* 332 (2009) 63-68.
- [9] P. P. Yatin, W. L. Jarrett, K. A. Mauritz, Deterioration of mechanical properties: A cause for fuel cell membrane failure, *J. Membr. Sci.* 356 (2010) 7-13.
- [10] A. K. Singh, R. P. Pandey, V. K. Shahi, Fluorenyl phenolphthalein groups containing a multiblock copolymer membrane for alkaline fuel cells, *RSC Adv.* 4 (2014) 22186-22193.
- [11] D. Guo, A. N. Lai, C. X. Lin, Q. G. Zhang, A. M. Zhu, Q. L. Liu, Imidazolium-functionalized poly(arylene ether sulfone) anion-exchange membranes densely grafted with flexible side chains for fuel cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 25279-25288.



- [12] J. Wang, J. Wang, S. Li, S. Zhang, Poly(arylene ether sulfone)s ionómeros with pendant ammonium groups for alkaline anion exchange membranes: Preparation and stability issues, *J. Membr. Sci.* 368 (2011) 246-253.
- [13] M. T. Pérez-Prior, A. Várez, B. Levenfeld, Synthesis and characterization of benzimidazolium-functionalized polysulfones as anion-exchange membranes, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 53 (2015) 2363-2373.
- [14] M. T. Pérez-Prior, T. García-García, A. Várez, B. Levenfeld, Preparation and characterization of ammonium-functionalized polysulfone/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite membranes, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 5893-5903.
- [15] J. Wang, Z. Zhao, F. Gong, S. Li, S. Zhang, Synthesis of soluble poly(arylene ether sulfone) ionomers with pendant quaternary ammonium groups for anion exchange membranes, *Macromolecules* 42 (2009) 8711-8717.
- [16] S. C. Price, K. S. Williams, F. Beyer, Relationships between structure and alkaline stability of imidazolium cations for fuel cell membrane applications, *ACS Macro Lett.* 3 (2014) 160-165.
- [17] S. Maurya, S. H. Shin, M. K. Kim, S. H. Yun, S. H. Moon, Stability of composite anion exchange membranes with various functional groups and their performance for energy conversion, *J. Membr. Sci.* 443 (2013) 28-35.
- [18] L.H. Horsley, *Azeotropic Data III*, American Chemical Society, Washington D.C., 1973, 116, 1-613.
- [19] K. Shen, J. Pang, S. Feng, Y. Wang, Z. Jiang, Synthesis and properties of a novel poly(aryl ether ketone)s with quaternary ammonium pendant groups for anion exchange membranes, *J. Membr. Sci.* 440 (2013) 20-28.
- [20] X. Q. Wang, C. X. Lin, F. H. Liu, L. Li, Q. Yang, Q. G. Zhang, A. M. Zhu, Q. L. Liu, Alkali-stable partially-fluorinated poly(arylene ether anion) exchange membranes with claw-type head for fuel cells, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 12455-12465.
- [21] J. Y. Chu, K. H. Lee, A. R. Kim, D. J. Yoo, Improved physicochemical stability and high ion transportation of poly(arylene ether sulfone) blocks containing a fluorinated hydrophobic part for anion exchange membrane applications, *Polymers* 10 (2018) 1400-1417.

- [22] N. Yokota, H. Ono, J. Miyake, E. Nishino, K. Asazawa, M. Watanabe, K. Miyatake, Anion conductive aromatic block copolymers containing diphenyl ether of sulfide groups for application to alkaline fuel cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 17044-17052.
- [23] D. Dong, W. Zhang, A. C. T. van Duin, D. Bedrow, Grotthuss vs vehicular transport of hydroxide in anion-exchange membranes: insight from combined reactive and nonreactive molecular simulations, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 825-829.
- [24] Q. Gao, P. Xueting, P. I. Buregeya, Y. Lu, X. Zhang, X. Yan, Z. Hu, S. Chen, Stable anion exchange membranes derived from fluorinated poly(aryl ether)s with quaternized fluorene units for fuel cell applications, *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (2018) 46301-46311.
- [25] K. Zhang, S. Gong, B. Zhao, Y. Liu, N. A. Qaisrani, L. Li, F. Zhang, G. He, Bent-twisted block copolymer anion membrane with improved conductivity, *J. Membr. Sci.* 550 (2018) 59-71.

## **Capítulo 8:**

### **CONCLUSIONES GENERALES**





## Capítulo 8:

### CONCLUSIONES GENERALES

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos medioambientalmente sostenibles caracterizados por ser sistemas eficientes de conversión de energía y emitir bajas emisiones de gases contaminantes a la atmósfera. Uno de los componentes clave de este tipo de dispositivos es el electrolito sólido responsable de la conducción iónica de los mismos. En la presente tesis doctoral se han sintetizado y caracterizado membranas poliméricas iónicas para su posterior utilización como electrolitos en pilas de combustible. En este contexto, se han conseguido obtener materiales que garantizan eficiencia, durabilidad y aplicabilidad en este tipo de dispositivos eléctricos y que se pueden presentar como alternativa a las membranas poliméricas comerciales ya que éstas suponen una importante inversión económica además de presentar otras limitaciones técnicas.

Se han sintetizado y caracterizado membranas de intercambio iónico, presentadas en cada uno de los capítulos de esta tesis doctoral, con diferentes cadenas poliméricas y grupos funcionales. De los resultados obtenidos en los diferentes capítulos, se extraen, a continuación, una serie conclusiones generales:

- Se han estudiado diferentes rutas de síntesis para la obtención de membranas poliméricas tanto **protónicas** como **aniónicas** basadas en distintos **esqueletos poliméricos**. Con este estudio ha sido necesario llegar a un compromiso entre estructuras que aportan buenas propiedades mecánicas y aquellas que se centran en mejorar la conductividad iónica de la membrana ya que ambas propiedades son esenciales.

1. Mediante las estructuras poliméricas **entrecruzadas**, se ha conseguido obtener una importante mejora en la **estabilidad dimensional** de las membranas así como una mejora importante en las **propiedades mecánicas** del material final.

2. Al dar un paso más en ésta línea para la obtención de **redes tridimensionales poliméricas** se lograron preparar materiales mucho más prometedores desde el punto de vista de las **propiedades mecánicas**. Se obtuvieron membranas cuyo comportamiento mecánico superaba a los materiales comerciales incluso en condiciones de humedad y temperatura extremas. El estudio de las membranas de intercambio aniónico a partir de

redes tridimensionales con entrecruzamiento iónico ha supuesto una ligera mejora en la estabilidad térmica pero sobre todo ha supuesto una mayor estabilidad química puesto que las interacciones en la red hacen la degradación de los grupos funcionales esté menos favorecida.

3. Las membranas con las que se han obtenido mejores resultados, en conjunto, han sido las compuestas por copolímeros multibloque puesto que se ha conseguido sintetizar estructuras muy robustas con capacidad suficiente de sustentar una cantidad elevada de grupos funcionales que aporten conductividad iónica.

4. La preparación de copolímeros multibloque mediante la modificación previa de monómeros ha resultado no sólo ser una posible vía para obtener las matrices poliméricas que se proponían sino que además se han obtenido valores de conductividad aniónica muy por encima de los registrados durante la tesis doctoral con otros esqueletos poliméricos.

- Se han estudiado grupos funcionales de distinta naturaleza para la preparación de membranas poliméricas aniónicas y se ha visto que, no sólo contribuyen a la conductividad iónica del material, sino que su naturaleza afecta también a la estabilidad química y dimensional de la membrana. Dentro de las distintas familias que se han estudiado, los imidazoles son los que mejor estabilidad dimensional han mostrado debido a que se ha controlado la absorción de agua. Por otra parte, el grupo funcional *N*-metilimidazol es el que mejores resultados en cuanto a conductividad iónica ha alcanzado. Mientras que el 1,2-dimetilimidazol es el que el mayor estabilidad química presentaba.

## **Capítulo 9:**

### **GENERAL CONCLUSIONS**



## Capítulo 9:

### GENERAL CONCLUSIONS

Fuel cells are eco-friendly electrochemical devices with efficient energy conversion systems. Also these devices emit low emissions of polluting gases into the atmosphere. One of the key components of this type of devices is the solid electrolyte responsible for their ionic conduction. In the present doctoral thesis, ionic polymeric membranes have been synthesized and characterized to be used as electrolytes in fuel cells. In this context, obtained materials guarantee efficiency, durability and applicability in this type of electrical devices. For these reasons, they are an alternative to commercial polymeric membranes since these represent a significant economic investment in addition to presenting other technical limitations.

In this PhD thesis, ionic exchange membranes have been synthesized and characterized. The membranes were obtained using different polymer backbones and functional groups. From the results obtained, a series of general conclusions are drawn below:

- Different synthetic ways have been studied to obtain both **proton** and **anionic** polymer membranes based on different **polymer backbones**. With this study it has been necessary to reach a compromise between structures that provide good mechanical properties and those that focus on improving the ionic conductivity of the membrane since both properties are essential:

1. By **crosslinked** polymer structures, it has been possible to obtain a significant improvement in the **dimensional stability** of the membranes as well as a significant improvement in the **mechanical properties** of the final material.

2. When taking a further step in this line to obtain **semi-interpenetrated polymer networks**, it was possible to prepare much more promising materials from the point of view of **mechanical properties**. Membranes were obtained whose mechanical behavior exceeded commercial materials even in conditions of extreme humidity and temperature. The study of anion exchange membranes from **semi-interpenetrated polymer networks** with **ionic crosslinking** has led to a slight improvement in **thermal stability** but above all it has led to greater **chemical stability** since the interactions in the network make the degradation of functional groups less favored.



3. The membranes with which the best results have been obtained, together, have been those composed of **multiblock copolymers** since it has been possible to synthesize very **robust** structures with sufficient capacity to support a large number of functional groups that provide **ionic conductivity**.

4. The preparation of **multiblock copolymers** by prior modification of monomers has proved not only to be a possible way to obtain the proposed polymer matrices but also **anionic conductivity** values have been obtained well above those recorded during the doctoral thesis with others polymeric skeletons

- **Functional groups** of different nature have been studied for the preparation of **anionic polymer membranes** and it has been seen that they not only contribute to the ionic conductivity of the material, but that their nature also affects the chemical and dimensional stability of the membrane. Among the different families that have been studied, the imidazoles are the ones that have shown the best dimensional stability because the water absorption has been controlled. On the other hand, the functional group **1-Methylimidazole** has the best results in terms of ionic conductivity. While **1,2-Dimethylimidazole** is that it had the highest **chemical stability**.